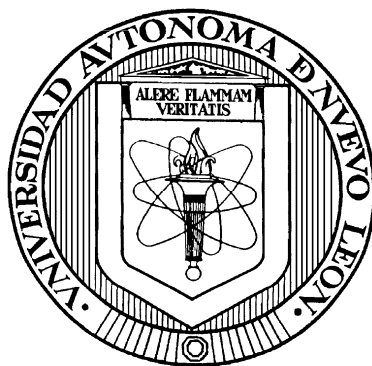


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE NARANJA

Por

I.Q. DIANA BUSTOS MARTÍNEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Especialidad en Procesos Sustentables

Mayo, 2 0 0 9

PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE NARANJA

Aprobación de la tesis :

Dra. Rosa del Carmen Miranda G.

Directora de Tesis

Dra. María Teresa Garza González

**Subdirectora de Estudios de
Postgrado**

Comité de Tesis:

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola

Dr. José Ángel Loredó Medrano

Dr. César Alberto Sosa Blanco

PRÓLOGO

Con el desarrollo del presente trabajo de tesis se pretende proponer a la pirólisis como una alternativa sustentable para utilizar la cáscara de naranja.

Está dividido en cuatro capítulos, los cuales se integran con la información pertinente de acuerdo con el tema.

El primero es la introducción, en la cual se desglosan los términos principales involucrados en el proceso, así como la información estadística y opciones actuales de uso de la cáscara de naranja y sus componentes principales.

El capítulo II, estado del arte con un análisis de la literatura relacionada con el comportamiento térmico de materiales lignocelulósicos, perspectivas de uso de la cáscara de naranja, ventajas y desventajas del proceso propuesto, así como la justificación del mismo en base a los antecedentes en revisión.

En el capítulo III se muestra la metodología utilizada, y la descripción de las etapas del proyecto: 1) caracterización fisicoquímica de la cáscara de naranja; 2) pirólisis a escala laboratorio con diferente rapidez de calentamiento, para encontrar los parámetros cinéticos; 3) pirólisis a escala banco para obtención de productos; 4) caracterización fisicoquímica de los productos.; 5) balance de materia y energía a partir de los resultados de la pirólisis a escala banco.

En el capítulo IV se describen, analizan y discuten los resultados generados a partir de la aplicación de la metodología, comparándolos con otras investigaciones similares.

Finalmente, en el capítulo V se incluyen las conclusiones y recomendaciones más aplicables a corto plazo, con la finalidad de establecer los lazos para enriquecer el proyecto con investigaciones posteriores.

A continuación se describe cada capítulo y sus objetivos particulares.

Número	Nombre del capítulo	Objetivo
I	INTRODUCCIÓN	Introducir al lector en el ámbito de la investigación, definiendo los términos involucrados.
II	ESTADO DEL ARTE	Hacer un análisis de literatura para conocer los antecedentes del estudio y justificar su realización.
III	METODOLOGÍA	Describir los métodos y técnicas utilizadas durante el desarrollo del proyecto.
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	Presentar los resultados obtenidos, analizar y discutir al respecto, así como comparar los mismos con los obtenidos por otros investigadores.
V	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	Mostrar evidencia respecto a la relevancia de la tesis además de fomentar el desarrollo de estudios posteriores dentro de la misma línea de investigación.

El presente estudio es el primero que se desarrolla en el marco de la Universidad Autónoma de Nuevo León, utilizando pirólisis de cáscara de naranja, favoreciendo el proceso de consolidación de la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento en Procesos Sustentables de la Facultad de Ciencias Químicas y la Carrera de Ingeniería Química.

RESUMEN

Diana Bustos Martínez

Fecha de Graduación: Febrero 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Pirólisis de Cáscara de Naranja

Número de páginas:

**Candidato para el grado de Maestro
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables**

Área de Estudio: Manejo sustentable de residuos lignocelulósicos.

Propósito y Método del Estudio:

Se estudió el comportamiento térmico de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) en dos diferentes escalas: a) laboratorio, utilizando una termobalanza con diferente rapidez de calentamiento: 1, 5, 10, 20 y 40°C/min., y b) banco, utilizando un reactor semicontinuo, a 700 y 750°C. Se encontró que los intervalos de descomposición térmica se encuentran localizados en 101-155°C, para la etapa inicial y 586-689°C, para la etapa final de la reacción. La pérdida de peso promedio en las pruebas a escala laboratorio fue de 80%. Los rendimientos a escala banco fueron 55, 22 y 23 % en peso para líquidos, carbón y gases no condensables, respectivamente. Entre los productos identificados por espectrometría de masas se incluyen alcoholes, fenoles, benceno, tolueno, xileno y ácidos carboxílicos, además de δ -limoneno.

Contribuciones y Conclusiones:

La caracterización fisicoquímica y térmica de la cáscara de naranja, en el contexto de la pirólisis y sin antecedentes en la literatura, muestra que el 55% de la cáscara de naranja puede ser transformado en bioaceite, lo cual confirma la posibilidad de ser considerada como fuente renovable de productos químicos, utilizados ampliamente como materia prima para materiales de naturaleza petroquímica, tales como fenoles, tolueno y xileno.

Dra. Rosa de Carmen Miranda Guardiola

Asesora de tesis

TABLA DE CONTENIDO

<u>LISTA DE TABLAS</u>	<u>IX</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	<u>XI</u>
<u>NOMENCLATURA</u>	<u>XIII</u>
<u>CAPÍTULO I.....</u>	<u>1</u>
<u>INTRODUCCIÓN.</u>	<u>1</u>
1.1 Biomasa: composición y propiedades.	2
1.1.1 Celulosa.....	3
1.1.2 Hemicelulosa.....	4
1.1.3 Lignina.	5
1.1.4 Extractos.....	6
1.2 Potencial energético para los residuos de la biomasa.....	7
1.3 Conversión termoquímica de la biomasa.	9
1.3.1 Combustión.	9
1.5.2 Gasificación.	10
1.5.3 Pirólisis.....	12
<u>CAPÍTULO II.....</u>	<u>19</u>
<u>ESTADO DEL ARTE.....</u>	<u>19</u>
2.1 Perspectivas de la producción y utilización de la biomasa.	19
2.2 Residuos cítricos.	20
2.3 Pirólisis de biomasa. Generalidades.....	23
2.4 Antecedentes.	25
2.5 Justificación del proyecto.....	31

2.6 Alcance de la tesis	34
<u>CAPÍTULO III.....</u>	35
<u>METODOLOGÍA</u>	35
3.1 Preparación y caracterización de muestras.	36
3.2 Cinética de la descomposición térmica.	37
3.2.1 Termogravimetría.....	37
3.2.2 Determinación de Parámetros Cinéticos.	38
3.2.3 Pirólisis escala banco	40
3.2.4 Caracterización y cuantificación de los productos.....	41
3.2.5 Balance global de materia y energía.	43
<u>CAPÍTULO IV</u>	44
<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	44
4.1 Caracterización de la cáscara de naranja.....	44
4.1.1. Identificación de grupos funcionales utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.	45
4.1.2. Composición química de la cáscara de naranja por análisis elemental y análisis próximo	48
4.1.3 Determinación de elementos inorgánicos presentes en la estructura cristalina por Difracción de Rayos X.....	49
4.1.4 Obtención del calor de combustión utilizando los resultados del análisis elemental	50
4.1.5. Determinación de capacidad calorífica y entalpía de pirólisis utilizando calorimetría diferencial de barrido.....	52
4.2 Pirólisis escala laboratorio.	55
4.2.1 Termogravimetría. Cinética de pirólisis.....	55
4.2.2 Termogravimetría. Diseño de experimentos.	60
4.2.3 Parámetros cinéticos.	64
4.3 Pirólisis escala banco.	67
4.4 Caracterización de productos.	68
4.4.1 Bioaceite.....	68
4.4.1.1 Determinación de la composición química utilizando Bomba Calorimétrica.	68

4.4.1.2 Identificación de componentes principales por GCMS.	68
4.4.1.3 Determinación de grupos funcionales por IR/ATR	71
4.4.2 Carbón pirolítico.	74
4.4.2.1 Determinación de estructura cristalina por Difracción de Rayos X.	74
4.4.2.2 Determinación de la composición por Análisis Elemental.....	76
4.4.2.3 Determinación de área superficial utilizando el método BET.....	77
4.5 Balance de materia.	79
4.6 Balance de energía.....	80
4.7 Balance económico.	82
<u>CAPÍTULO V.....</u>	<u>84</u>
<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</u>	<u>84</u>
<u>CAPÍTULO VI.....</u>	<u>86</u>
<u>REFERENCIAS.....</u>	<u>86</u>

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1 Composición elemental y análisis de cenizas de tres diferentes fuentes de biomasa.	8
Tabla 1. 2 Intervalo de operación para los diferentes tipos de pirólisis y rendimientos típicos.	14
Tabla 1. 3 Resumen de propiedades físicas y características del aceite de pirólisis.	15
Tabla 1. 4 Usos propuestos para el carbón pirolítico en áreas específicas.	16
Tabla 1. 5 Aplicaciones del gas de pirólisis.	17
Tabla 2. 1 Modelos cinéticos para pirólisis de biomasa, diversos autores.	26
Tabla 2. 2 Diferentes parámetros cinéticos de la degradación térmica de biomasa, obtenidos de literatura.	28
Tabla 2.3 Algunas ventajas y desventajas del proceso de pirólisis de biomasa mostradas por diversos autores.	31
Tabla 3. 1 Métodos estándar aplicables al proyecto.	37
Tabla 3. 2 Diseño Factorial 2^3 para las pruebas de Termogravimetría.	39
Tabla 4. 1 Cáscara de Naranja. Principales grupos funcionales y bandas de absorción correspondientes, obtenidos con espectroscopia de infrarrojo.	45
Tabla 4. 2 Resultados encontrados por análisis elemental y análisis próximo.	48
Tabla 4. 3 Valores de poder calorífico, en kJ/kg, calculados a partir de los datos de análisis elemental.	50
Tabla 4. 4 Datos correspondientes a la capacidad calorífica de la cáscara de naranja obtenidas mediante DSC.	53
Tabla 4. 5 Entalpía de pirólisis a diversas temperaturas.	53
Tabla 4. 6 Resultados de termogravimetría para la descomposición de residuos de cáscara de naranja para diferente rapidez de calentamiento.	55
Tabla 4. 7 Estándares de hemicelulosa, celulosa y lignina.	57
Tabla 4. 8 Diseño de experimentos. Resultados sobre la variable de respuesta	60
Tabla 4. 9 Análisis de varianza.	63
Tabla 4. 10 Principales componentes identificados por GCMS en el aceite pirolítico de cáscara de naranja.	70
Tabla 4. 11 Grupos funcionales presentes en el aceite pirolítico.	72
Tabla 4. 12 Caracterización del carbón pirolítico mediante análisis elemental.	76

Tabla 4. 13 Resultados de área superficial obtenidos por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET.	77
Tabla 4. 14 Pirólisis de cáscara de naranja a diferentes escalas.....	79
Tabla 4. 15 Resultados obtenidos del balance de energía de la pirólisis de cáscara de naranja.	80
Tabla 4. 16 Equivalente de potencia en los equipos principales.....	81
Tabla 4. 17 Costos de operación del proceso de pirólisis a escala banco.	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Representación de la unidad polimérica de la celulosa	3
Figura 1. 2 Componentes estructurales de los diferentes tipos de hemicelulosa.	4
Figura 1. 3 Estructura generalizada de la lignina.	5
Figura 1. 4 Diagrama descriptivo del proceso de Pirólisis.....	13
 Figura 3. 1 Preparación y caracterización de la cáscara de naranja.	36
Figura 3. 2 Sistema de pirólisis utilizado en el proyecto.	40
Figura 3. 3 Resumen de técnicas a utilizar con los diferentes productos de la pirólisis de cáscara de naranja.	42
 Figura 4. 1 Espectro IR/ATR de la cáscara de naranja.	45
Figura 4. 2 Espectro IR/ATR para el estándar de hemicelulosa o xylan.	46
Figura 4. 3 Espectro IR/ATR para el estándar de celulosa	47
Figura 4. 4 Espectro IR/ATR para el estándar de lignina kraft.....	47
Figura 4. 5 Difractograma de la cáscara de naranja en polvo.	49
Figura 4. 6 Poder calorífico superior para diversas biomasas y combustibles de origen fósil.....	51
Figura 4. 7 Termograma obtenido por DSC para la cáscara de naranja en polvo, utilizando calentamiento dinámico de 60°C/min y atmósfera de nitrógeno).....	52
Figura 4. 8 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido para la cáscara de naranja, utilizando atmósfera de nitrógeno con calentamiento dinámico a 10°C/min.	53
Figura 4. 9 Curvas TG de la pirólisis de Cáscara de Naranja con rapidez de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min.	56
Figura 4. 10 Cáscara de naranja. Curvas de DTG con rapidez de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min. La evolución de compuestos volátiles ocurre en el intervalo de 187-493°C.	56
Figura 4. 11 Curvas TG y DTG para xylan, celulosa, lignina y cáscara de naranja con una rapidez de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C en atmósfera de nitrógeno.....	58
Figura 4. 12 Probabilidad normal de efectos.	61
Figura 4. 13 Efecto de la rapidez de calentamiento.	61
Figura 4. 14 Efecto del tamaño de partícula.	62
Figura 4. 15 Efecto de la cantidad de muestra.	62
Figura 4. 16 Energía de activación como función de la rapidez de calentamiento.....	64

Figura 4. 17 Pirólisis de Cáscara de Naranja. Gráfica de Friedman para diferente rapidez de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min).....	65
Figura 4. 18 Energía de activación en función de la conversión.	66
Figura 4. 19 Sistema semi-continuo de pirólisis, perfiles de temperatura en el reactor y el horno.	67
Figura 4. 20 Espectrograma típico del bioaceite de cáscara de naranja.....	69
Figura 4. 21 Espectros de IR para: a) Cáscara de naranja; b) bioaceite pirolítico, fracción ligera; c) bioaceite pirolítico, fracción pesada; d) carbón	71
Figura 4. 22 Espectros correspondientes a los compuestos sólidos a temperatura ambiente, capturados en a) trampa 1; b) trampa 2; b) trampa 3; d) trampa 4.	73
Figura 4. 23 Difractograma para el carbón pirolítico de cáscara de naranja obtenido a 700°C.	74
Figura 4. 24 Difractograma para las cenizas de cáscara de naranja.....	75
Figura 4. 25 Diagrama de adsorción de nitrógeno para la cáscara de naranja.	78
Figura 4. 26 Diagrama de adsorción de nitrógeno para el carbón pirolítico de cáscara de naranja.	78
Figura 4. 27 Corrientes involucradas en el balance de materia de la pirólisis de cáscara de naranja.	79

NOMENCLATURA

A	Factor de frecuencia o pre-exponencial, min^{-1}
ASTM	Sociedad Americana de Pruebas Estándar para Materiales
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller para determinación de área superficial
CALP	Cáscara de arroz en polvo, lavada
CANLP	Cáscara de arroz en polvo, sin lavar
CL	Celulosa
COP	Carbón pirolítico de la cáscara de naranja
Cp	Capacidad Calorífica
CRH	Carbón pirolítico de la cáscara de arroz
CSB	Carbón pirolítico del bagazo de caña
D _p	Diámetro promedio de la muestra, mm
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTG	Termogravimetría Diferencial o curva DTG, % peso/min
E _a	Energía de Activación, kJ / mol
FC	Carbón Fijo
FN ₂	Flujo de nitrógeno, ml/min
F _o	Flujo del gas acarreador, ml/min
FO	Aceite combustible
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC	Cromatografía de gases
CG	Gases condensables
GCMS	Cromatografía de gases/masas
GNC	Gases no condensables
H	humedad en la muestra
H/C	Relación atómica hidrógeno-carbono
HC	Hemicelulosa
HHV	Poder calorífico superior, MJ/kg
H _R	Rapidez de Calentamiento, °C / min
IR/ATR	Infrarrojo con respuesta atenuada
k _i	Constante de velocidad de reacción, min^{-1}
LG	Lignina

MC	Carbón mineral
M_i	Masa del producto i
N.D.	Información no disponible
NG	Gas natural, metano
O/C	Relación atómica oxígeno-carbono
OP	Cáscara de naranja
OPAD	Cáscara de naranja en polvo
PC	Carbón pirolítico
pH	Potencial de hidrógeno, nivel de acidez o basicidad
Q	Calor suministrado al reactor de pirólisis, J/g
R	Constante general del estado gaseoso, 8.314 J/mol - K
RH	Cáscara de arroz
SP_{T1000}	Porcentaje en peso final a 1000°C
SP_{T_f}	Porcentaje en peso a la temperatura final de reacción
SB	Bagazo de caña
T	Temperatura de reacción, °C ó K
t	Tiempo, h
T_f	Temperatura de descomposición final, °C
T_f	Temperatura final de degradación, °C
TG	Termogravimetría o curva TG, %peso
T_i	Temperatura de descomposición inicial, °C
T_o	Temperatura inicial correspondiente al 0.1% de la pérdida de peso, °C
T_{pi}	Temperatura de pico máximo para la reacción i , °C
V_i	Componentes volátiles de i
V_T	Volátiles totales, % peso
W_B	Masa inicial de la muestra de biomasa, mg
W_o	Masa inicial de la muestra, mg

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se ha incrementado la dependencia de los combustibles fósiles así como la urgencia para reducir las emisiones de gases de invernadero que son generadas durante su utilización (**Gómez et al., 2005**).

Actualmente, el 98% de las emisiones de bióxido de carbono son generados a partir de fuentes no renovables de energía, por lo cual la tendencia indica la necesidad de utilizar fuentes energéticas alternas que produzcan menores cantidades de contaminantes.

El presente trabajo está enfocado en utilizar el proceso de pirólisis para obtener bioaceite y evaluar el potencial de la cáscara de naranja como fuente de productos químicos y/o líquidos combustibles renovables con la finalidad de proponer una opción sustentable de aprovechamiento de este tipo de residuos.

1.1 Biomasa: composición y propiedades.

El término *biomasa* se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz, macadamia), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros).

Desde la prehistoria, la forma más común de utilizar la energía de la biomasa ha sido por medio de la combustión directa: quemándola en hogueras a cielo abierto, en hornos y cocinas artesanales e, incluso, en calderas; convirtiéndola en calor para suplir las necesidades de calefacción, cocción de alimentos, producción de vapor y generación de electricidad.

Las fuentes más importantes de biomasa son los campos forestales y agrícolas pues en ellos se producen residuos (rastros) que normalmente son dejados en el campo al consumirse sólo un bajo porcentaje de ellos con fines energéticos.

En la industria, por ejemplo, los procesos de secado de granos generan subproductos que son usados para generación de calor en sistemas de combustión directa; tal es el caso del bagazo de caña de azúcar, la cascarilla de café y la de arroz.

Desde el punto de vista químico, la biomasa es definida como una mezcla de celulosa, hemicelulosa, lignina y trazas de otros compuestos orgánicos (*McKay y Roberts, 1982*).

1.1.1 Celulosa.

La celulosa es el componente orgánico más abundante de la biomasa, ya que constituye aproximadamente el 50% en peso, ya que es el componente principal de la pared celular. El grado de polimerización se encuentra en el intervalo de 7000-10000 unidades en la madera. (*Antal, 1995*)

También es la base para muchos productos (papel, películas, fibras, aditivos, etc.), aunque es aislada para utilizarse predominantemente en procesos de preparación de pulpa para producir papel a gran escala. En la **Figura 1.1** se muestra la representación del monómero de la celulosa.

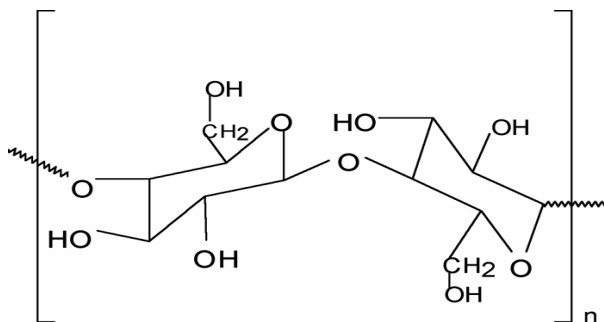


Figura 1. 1 Representación de la unidad polimérica de la celulosa

Fuente: *Mohan, 2006*.

1.1.2 Hemicelulosa.

La hemicelulosa es un polisacárido estructural que está compuesto por varias unidades de azúcares, tiene cadenas más cortas que las correspondientes a la celulosa y además presenta ramificaciones en la cadena polimérica.

Existen diferencias considerables entre las hemicelulosas dependiendo de la fuente de obtención, por ejemplo, la hemicelulosa procedente de maderas duras es rica en pentosanos (xilosa) mientras que en las maderas suaves predominan los hexosanos (manosa). En las plantas perenes, el contenido de hemicelulosa es mayor mientras que el contenido de lignina es muy bajo. La hemicelulosa son solubles en álcali y representan del 25 al 30% en peso de la composición química de la biomasa.

El estándar más representativo de la hemicelulosa es conocido comercialmente como *xylan*.

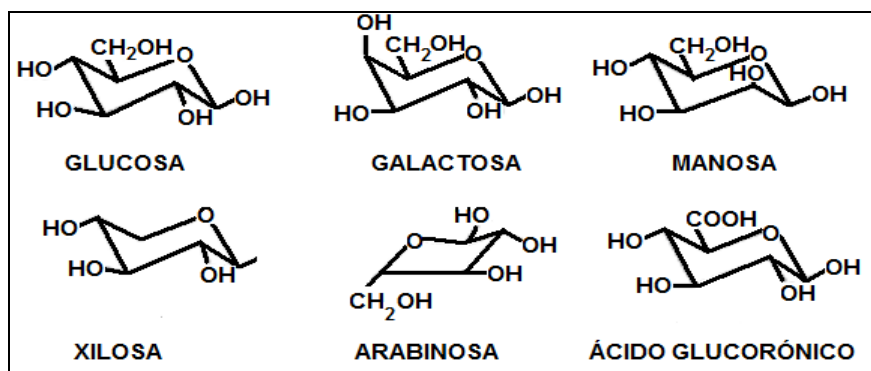


Figura 1. 2 Componentes estructurales de los diferentes tipos de hemicelulosa.

Fuente: Mohan, 2006.

1.1.3 Lignina.

La lignina es una sustancia orgánica polimérica tridimensional formada por unidades de fenilpropano que han crecido en forma aleatorias derivando en una gran molécula con muy diferentes clases de acomodos entre los monómeros. Es el tercero de los componentes más importantes de la biomasa, ya que representa el 25% peso restante y sirve como pegamento entre las fibras de madera, además de ser un agente de endurecimiento dentro de las fibras y una barrera para la degradación enzimática de la pared celular.

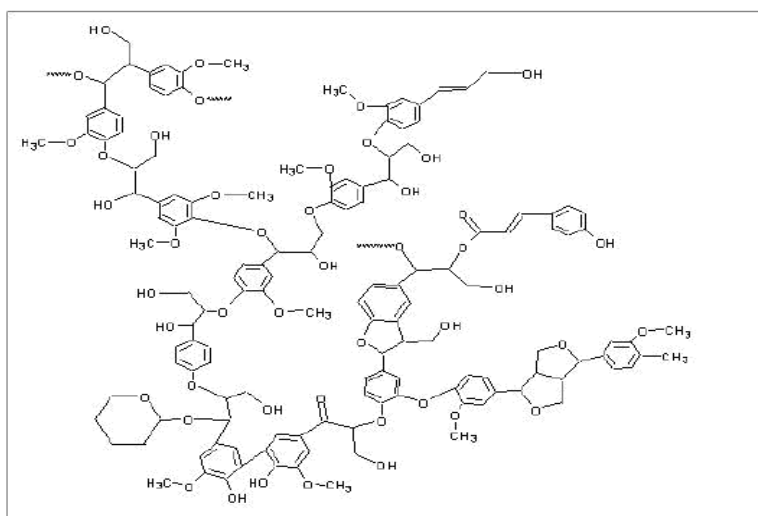


Figura 1. 3 Estructura generalizada de la lignina.

Fuente: Mohan, 2006.

1.1.4 Extractos.

Extracto es el término aplicado a los componentes de la biomasa que pueden ser separados de la pared celular por varios solventes.

La categoría principal de los extractos incluye aceites, terpenos, ácidos grasos, compuestos aromáticos (quinonas, aldehídos, ácidos, alcoholes y taninos), (**Goldstein, 1981**). En casos muy excepcionales llegan a representar un 15%, pero generalmente no exceden el 5% peso.

1.2 Potencial energético para los residuos de la biomasa.

Los productos agrícolas y los residuos generados durante la cosecha y el procesamiento de éstos, representan una opción interesante como fuente de energía debido al alto contenido de carbono (**Demirbas, 2005**).

La composición elemental de la biomasa está dada por la proporción de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y cenizas (materia inorgánica) y varía de especie a especie.

En la **Tabla 1.1** se ejemplifica la composición elemental de tres diferentes tipos de biomasa, donde se puede observar que el Carbono, Hidrógeno y Oxígeno constituyen alrededor del 95% de la composición elemental de los diferentes tipos de biomasa, en todos los casos, el contenido de azufre es inferior al valor correspondiente a los combustibles de origen fósil, el cual varía de 0.1 a 5% (**Encarta, 2007**).

El carbón mineral en México tiene un porcentaje de azufre entre 2 y 4%, mientras que la gasolina *Premium* maneja un intervalo de azufre de 250-300 ppm y la gasolina magna hasta 1000 ppm (**DOF, 2006**)

Tabla 1. 1 Composición elemental y análisis de cenizas de tres diferentes fuentes de biomasa.

Elemento	Composición por tipo de biomasa % peso		
	Álamo híbrido	Pasto	Tallos de maíz
C	49.90	46.90	46.00
H	6.00	5.80	5.90
O	42.95	42.00	42.10
S	0.05	0.11	0.12
N	0.23	0.58	0.88
Cenizas	0.87	4.60	5.00

Fuente: *Agblevor et al., 1995*

Bridgwater (2003) clasifica los métodos de aprovechamiento de los residuos de productos agrícolas en:

1. **Combustión directa:** es el método más utilizado desde tiempos remotos pero conlleva dificultades por el alto contenido de humedad que impide desarrollar una combustión estable, además de favorecer la formación de compuestos aromáticos altamente oxigenados con el consecuente potencial de contaminación atmosférica.
2. **Bioquímicos:** están basados en la conversión de la biomasa en alcohol y productos oxigenados por medio de actividad biológica.
3. **Termoquímicos:** involucran la combustión, pirólisis y gasificación.

1.3 Conversión termoquímica de la biomasa.

Los procesos termoquímicos utilizados para convertir la biomasa en productos utilizables están: combustión, gasificación y pirólisis.

1.3.1 Combustión.

La combustión ha sido un proceso largamente utilizado a lo largo del desarrollo de la humanidad, ya que la leña es una fuente de energía utilizada incluso en la actualidad (**BUN-CA, 2002**).

Los sistemas de combustión directa son aplicados para generar calor, el cual puede ser utilizado directamente, como por ejemplo, para la cocción de alimentos o para el secado de productos agrícolas. Además, puede ser aprovechado en la producción de vapor para procesos industriales y electricidad. Las tecnologías de combustión directa van desde sistemas simples, como estufas, hornos y calderas, hasta otros más avanzados como combustión de lecho fluidizado.

Los procesos tradicionales de este tipo, generalmente, son muy ineficientes debido a que el alto contenido de humedad de la muestra impide desarrollar una combustión estable, además de favorecer la formación de compuestos aromáticos altamente oxigenados que pueden incluso representar un grave problema ambiental como dioxinas y furanos.

1.5.2 Gasificación.

La gasificación es un proceso térmico en el cual la biomasa es sometida a temperaturas superiores a 900°C para generar rompimientos de cadena tales que los gases generados sean básicamente metano, hidrógeno y vapor de agua.

Puede utilizarse para sustituir la combustión de derivados del petróleo o sistemas poco eficientes de quema directa en procesos de secado, como en la industria del café, arroz, madera, salineras y caleras.

La biomasa sometida al proceso de gasificación tiene ciertas ventajas:

- a) el gas producido es más versátil y se puede usar para los mismos propósitos que el gas natural;
- b) puede quemarse para producir calor y vapor y puede alimentar motores de combustión interna y turbinas de gas para generar electricidad;
- c) produce un combustible relativamente libre de impurezas y causa menores problemas de contaminación al quemarse.

La gasificación para producir energía involucra la devolatilización y conversión de la biomasa en una atmósfera de vapor de agua o aire para producir un gas de poder calorífico medio o bajo.

El proceso de gasificación es similar a los procesos utilizados durante muchos años por la industria petroquímica, como lo es la producción de metanol, amonio y etileno. En éstos procesos químicos, el gas natural u otro

hidrocarburo cualquiera es “reformado” en otro más deseable por medio de la reacción con vapor de agua a alta temperatura. Las moléculas de hidrógeno y oxígeno en el vapor son liberadas y resultan en una serie de reacciones donde los compuestos se reorganizan para formar gas de síntesis (H_2 , CO y CO_2). El gas de síntesis es entonces convertido catalíticamente en metanol, amonía y otros productos.

Sin embargo, la operación de gasificación como proceso continuo imposibilita el almacenamiento del gas producido ya que se requiere que sea consumido de inmediato.

1.5.3 Pirólisis.

Entre los métodos termoquímicos, la pirólisis es la descomposición térmica de macromoléculas transformándolas en productos líquidos sólidos y gaseosos. Ocurre en la ausencia de oxígeno y es una tecnología atractiva para utilizar los residuos agrícolas y forestales así como los residuos sólidos lignocelulósicos procedentes de la transformación industrial (**Orfao et al., 2001**).

Como en el caso del carbón vegetal, la pirólisis es una reacción química relativamente lenta. Los mecanismos de reacción de la pirólisis son complejos, pero pueden ser representados en cuatro etapas tomando como modelo la madera (**Demirbas, 2001**):

1. Pérdida de humedad y volátiles ligeros.
2. Rompimiento de la molécula de hemicelulosa; emisión de CO y CO₂.
3. Reacción exotérmica causando que la biomasa alcance temperaturas de 525 a 625 K; emisión de metano, hidrógeno y etano.
4. Necesidad energética para continuar el proceso.
5. Descomposición completa.

La **Figura 1.4.** muestra la relación entre la pirólisis, sus productos y sus usos potenciales. Por ejemplo, el carbón pirolítico y los vapores no condensables pueden satisfacer las necesidades de energía del sistema de pirólisis. Los vapores condensables, denominados aceites pirolíticos, pueden ser utilizados como fuente de obtención de diversos productos químicos vía

refinamiento o síntesis, además de que pueden ser almacenados para uso posterior.

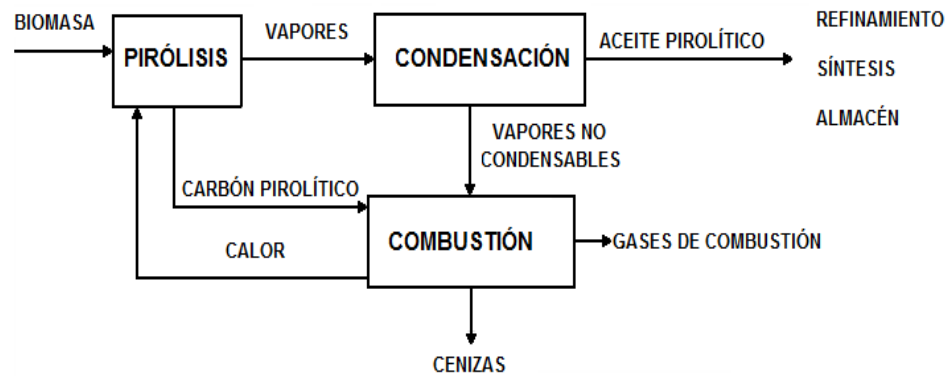


Figura 1. 4 Diagrama descriptivo del proceso de Pirólisis.

Fuente: Ates *et al.*, 2005

Dependiendo de las condiciones de operación, la pirólisis puede ser dividida en tres tipos: convencional (carbonización), rápida e instantánea. En la **Tabla 1.2** se muestran los intervalos de los principales parámetros para los tres tipos de pirólisis. En ésta misma tabla se muestran rendimientos típicos para los tres tipos de pirólisis utilizando madera de roble como materia prima (**Bridgwater, 2003**).

Puede observarse que la pirólisis convencional genera una distribución equitativa de productos; la pirólisis rápida favorece la producción de líquidos y las condiciones de la pirólisis instantánea favorecen la generación de gases no condensables. De cualquier forma, la pirólisis convencional produce el mayor porcentaje de carbón.

Además de lo anterior, en la Pirólisis Rápida, los procesos de transferencia de calor y masa así como los fenómenos de transición de fases juegan un papel importante durante el proceso de descomposición térmica.

Tabla 1. 2 Intervalo de operación para los diferentes tipos de pirólisis y rendimientos típicos.

Parámetro	Tipo de pirólisis		
	Convencional	Rápida	Instantánea
Temperatura, K	550-950	850-1250	1050-1300
Rampa, K/s	0.1-1	10-200	> 1000
Tamaño de partícula, mm	5-50	< 1	< 0.2
Tiempo de reacción, s	450-550	0.5-1.0	< 0.5
% líquido ^a	30	75	5
% sólido ^a	35	12	10
% gas no condensable ^a	35	13	85

^a los rendimientos mostrados son referentes a la pirólisis de madera.

Fuente: Demirbas (2005) y Bridgwater (2003).

El líquido de pirólisis puede ser nombrado de diferentes formas tales como aceite de pirólisis, bioaceite, bio-crudo, aceite de bio-crudo, aceite bio-combustible, líquidos de madera, aceite de madera, humo líquido, destilados de madera, *tar* piroleñoso, ácido piroleñoso y madera líquida.

El aceite de pirólisis crudo es café oscuro y se aproxima a la biomasa en su composición elemental. Se compone de una mezcla muy compleja de hidrocarburos oxigenados con una apreciable proporción de agua, tanto de la humedad original de la muestra como de producto de reacción. También puede contener carbón pirolítico y metales alcalinos dispersos en las cenizas. (*Huffman, et al., 1994*)

El bioaceite puede ser considerado una microemulsión en la cual la fase continua es una solución acuosa de los productos de la descomposición de la holocelulosa, que estabiliza la fase discontinua de macromoléculas de la lignina pirolítica a través de mecanismos tales como puente de hidrógeno. El envejecimiento o inestabilidad es creíble que resulte del rompimiento de ésta emulsión. De alguna manera esto es análogo a los asfaltenos encontrados en el petróleo.

El poder calorífico superior de alrededor de 17 MJ/Kg debido a la presencia de agua (aproximadamente un 25%), cuyo proceso de separación requiere trabajo de investigación para hacerlo más eficiente. Las propiedades de los líquidos pirolíticos procedentes de la madera se enlistan a continuación en la **Tabla 1.3**.

Tabla 1. 3 Resumen de propiedades físicas y características del aceite de pirólisis.

Propiedad física	Valor típico
Contenido de humedad, % peso	15-30
pH	2.5
Gravedad específica	1.2
Contenido de carbón, % peso	55-58
Contenido de hidrógeno, % peso	5.5-7
Contenido de oxígeno, % peso	35-40
Contenido de nitrógeno, % peso	0-0.2
Contenido de Cenizas, % peso	0-0.2
Poder calorífico, MJ/kg	16-19
Viscosidad (a 40°C y 25% agua), cp	40-100
Residuo de destilación a vacío, % peso	>50

Fuente: Bridgwater, 2003.

Bridgwater (2003) menciona que un aceite pirolítico tiene las siguientes características:

1. Es un líquido combustible
2. Tiene un poder calorífico de 17MJ/Kg con un 25% de agua, el cual es alrededor del 40% del correspondiente al diesel.
3. No se mezcla con hidrocarburos combustibles.
4. No es tan estable como los combustibles fósiles.
5. Necesita incrementar su calidad en función de su aplicación.
6. Es materia prima para las biorefinerías

El producto sólido o carbón pirolítico, puede ser utilizado directamente como combustible o para preparar briquetas y como materia prima para preparar carbón activado. (**Suárez et al., 2000; Encinar et al., 2000**).

El carbón o coque de pirólisis es el producto sólido remanente después de remover los productos volátiles de la descomposición pirolítica y su rendimiento disminuye drásticamente al incrementarse la temperatura de reacción. (**Stamm y Harris, 1953**).

En la mayoría de los casos, este producto sólido únicamente requiere ser molido y tamizado para alcanzar un tamaño de partícula determinado, y en caso necesario, es activado con vapor de agua a temperaturas superiores a 800°C (**Bridgwater, 2003**). En la **Tabla 1.4** se muestran algunas de las posibles aplicaciones del carbón pirolítico.

Tabla 1. 4 Usos propuestos para el carbón pirolítico en áreas específicas.

Energía	Metalurgia	Química
Uso doméstico	Galvanizado	Carbón activado
Incineradores	Aleaciones especiales	Catalizadores

Antal et al. (1994), han reportado resultados de un método práctico de manufactura de carbón vegetal de alta calidad a partir de biomasa, con rendimientos dentro del intervalo de 42-62%. El método de muestra alto rendimiento de carbón pirolítico en un tiempo de reacción de 15 min-2 h., comparado con el tiempo estándar de producción de 7 a 12 días (pirólisis convencional) con 25% de rendimiento.

El producto gaseoso de la pirólisis, conformado por compuestos no-condensables, varía en cantidad y composición con la composición inicial y las condiciones de proceso.

Utilizando las condiciones promedio de pirólisis, el gas estará conformado por dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, acetileno, etileno y etano. Se ha detectado también la formación de hidrógeno pero es producido solamente a altas temperaturas.

El poder calorífico de este gas es bajo por su alto contenido de dióxido de carbono. De cualquier forma, puede ser utilizado en una gran cantidad de aplicaciones, como se observa en la **Tabla 1.5**.

Tabla 1. 5 Aplicaciones del gas de pirólisis.

Aplicación/tratamiento	Producto
Reprocesado para generar hidrógeno	Amoniaco
Conversión catalítica	Formaldehído
Enriquecimiento con hidrógeno	Metano
Conversión catalítica con Fisher-Tropsch	Mezcla de hidrocarburos
Oxidación catalítica del etileno	Óxido de etileno

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE

2.1 Perspectivas de la producción y utilización de la biomasa.

La mayor parte de los estudios realizados sobre el futuro de la biomasa coinciden en señalar unas perspectivas favorables a corto-mediano plazo para este recurso, en función de las siguientes consideraciones.

1. Las previsiones del incremento de precio de los productos fósiles, que hará más competitivos a los derivados de la biomasa.
2. Las ventajas medioambientales y socioeconómicas de la producción y utilización de la biomasa que deberán traducirse en una mayor competitividad de los productos derivados de la misma.
3. La gran variedad de productos energéticos y no energéticos obtenidos, comparable a la producida del petróleo, lo que convierte a la biomasa en la fuente renovable más versátil.
4. La gran importancia de los sectores de mercado en los que incide la biomasa entre los que se incluyen el energético y el de productos químicos, capaces de absorber una gran cantidad de recursos.
5. La enorme potencialidad de la propia biomasa y el gran número de tecnologías de conversión, lo que la coloca en una posición favorable para

cubrir a corto plazo y de una manera real una fracción significativa de estos mercados, incluso en los países más industrializados.

2.2 Residuos cítricos.

Los **cítricos** se caracterizan por tener fructosa, glucosa y sacarosa y se distinguen por su contenido en ácidos ascórbico (vitamina C), málico y especialmente cítrico, que es al que deben el nombre de la clasificación.

Las frutas también contienen hidrocarburos complejos, como pectinas, y hemicelulosa, que tienen gran importancia en la elaboración de mermeladas y jaleas pero estorban en los procesos de obtención de zumo, al perjudicar el filtrado.

El cultivo de naranja es una parte importante de la economía industrial de los Estados Unidos (Florida y California), Brasil, México, Pakistán, China, India, Irán y la mayoría de los países del mediterráneo, incluyendo España y Grecia.

Los productos generados a partir de la naranja son enlistados a continuación:

1. jugo de naranja
2. aceite de naranja dulce,
3. flor de naranja
4. miel cítrica
5. mermelada
6. extracción de pectina
7. como materia prima para alimento de ganado

En el caso del aceite de naranja dulce, este es un subproducto de la industria juguera generado presionando la cáscara (es utilizado como saborizante para comidas y bebidas y por su fragancia en perfumes y aromaterapia, consta de alrededor de 90% de δ -limoneno, un solvente utilizado en varios productos de limpieza tales como aceite para muebles y con otros aceites de cítricos como removedor de grasa y agente limpiador de manos; es también un agente limpiador eficiente y además amistoso con el medio ambiente y mucho menos tóxico que los destilados de petróleo.

El problema que produce el proceso de extracción del aceite dulce es que involucra la presencia de hidróxido de calcio como aglutinante además de que genera una cantidad importante de agua residual. El contenido contaminante del agua residual involucra 150 g de DQO y una alcalinidad alta (pH>10). (**Siles, 2007**)

Ajmal et al. (2000), estudiaron la remoción de metales pesados como Zn, Ni, Cr, Cu y Pb, utilizando cáscara de naranja residual. Durante el estudio se determinó que el potencial de adsorción muestra el siguiente orden Ni(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn (II) > Cr (II) y depende de la dosis de adsorbente, la concentración inicial, el pH y la temperatura, siguiendo una cinética de primer orden, sin embargo, el contacto de la cáscara de naranja con los metales pesados la tipifica como residuo peligroso al final del proceso, motivo por el cual deberá confinarse posteriormente.

Por otra parte, **Namasivayam et al. (1996)**, estudiaron la remoción del azul de metileno mediante la adsorción en cáscara de naranja residual,

logrando un 74% de eficiencia en el proceso, pero de igual forma se tendrá que enviar los residuos sólidos a una empresa confinadora.

Liu (2006) reporta un rendimiento de extracción de pectina equivalente al 2.6 % en peso, aunque no indica el nivel de peligrosidad de los residuos después de haber sido sometidos a diversas operaciones unitarias además de que el rendimiento reportado es muy bajo y no se muestran aspectos económicos inherentes al proceso.

2.3 Pirólisis de biomasa. Generalidades.

La biomasa es una mezcla de hemicelulosa, celulosa, lignina y trazas de otros compuestos orgánicos. Todos estos componentes, se degradan a diferentes velocidades, mecanismos y comportamientos cuando son sometidos al proceso de pirólisis. Algunos investigadores han pirolizado los componentes individuales de la biomasa pero al trabajar en una escala superior a la de laboratorio, se ha optado por utilizar la biomasa original para eliminar el costo de la separación previa. (**Bridgwater, 1999**).

Los aceites pirolíticos son una mezcla muy compleja de ácidos orgánicos, hidrocarburos oxigenados, compuestos aromáticos y fenólicos. La composición y rendimiento de estos aceites depende del proceso de pirólisis, la velocidad de reacción y la composición química de la fuente de biomasa (**Bridgwater y Cottam, 1992, Gómez et al., 2005**). La caracterización química de los aceites pirolíticos ha sido una tarea difícil para los investigadores debido a la complejidad de la mezcla, derivada de la descomposición térmica de los polisacáridos: celulosa y hemicelulosa, la lignina y los extractos (aceites, polifenoles, proteínas) y el posible efecto catalítico de los componentes inorgánicos (Cl, K, Ca, Si, Na, P). (**Agblevor et al., 1995, Antal et al., 1998**).

La composición de la biomasa incluyendo sus extractos y su efecto sobre los productos de la pirólisis fue estudiado por **Mackay y Roberts (1982)**. Los autores estudiaron el comportamiento de 20 materiales lignocelulósicos. Las fracciones consideradas como componentes principales fueron celulosa, lignina, cenizas y extractos. Ellos asumieron que cada fracción de la biomasa era

pirolizada independientemente y por lo tanto el contenido total de carbón en el *coque pirolítico* era la suma del balance de carbono derivado de los componentes originales, mostrando que el rendimiento de *coque pirolítico* se incrementa con el contenido de carbono del sustrato, demostrado con los resultados en rendimiento 3 veces mayor para la lignina comparado con el de la celulosa.

El método más utilizado actualmente tanto en el sector doméstico como en el industrial es la combustión directa de los biocombustibles sólidos, entre los cuales puede incluirse la madera, residuos agrícolas y de industrias derivadas, para producción de calor y/o electricidad.

Otro aprovechamiento energético de la madera y residuos agrícolas lo constituye el proceso de pirólisis, mediante el cual es obtenido actualmente el carbón vegetal.

Hasta la llegada del carbón fósil a finales del siglo XIX, la industria siderúrgica utilizó el carbón vegetal como combustible en los altos hornos.

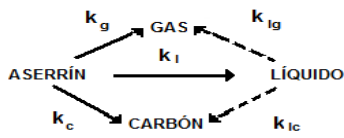

2.4 Antecedentes.

Demirbas (2004) estudió el efecto del contenido de humedad en el rendimiento de los productos, utilizando tres tipos diferentes de biomasa: cáscara de avellana, paja de trigo y madera de picea, demostrando en todos los casos que el rendimiento del aceite pirolítico se ve favorecido cuando se incrementa el contenido de humedad en la muestra.

Soltes y Lin (1984) encontraron que una gran fracción (>60% peso) del aceite pirolítico proveniente de la madera es no volátil, por contener componentes de alto peso molecular (P.M. >276) y altamente polares. También encontraron que los compuestos fenólicos se cuantifican en el orden de 2.4% en peso. Al realizar pruebas de solubilidad demostraron que el aceite es altamente soluble en acetona (99.6% peso), cloruro de metileno (93.5%), pero solamente se solubiliza el 39.7% peso en agua.

Los modelos cinéticos abordados hasta ahora por diferentes investigadores se resumen en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2. 1 Modelos cinéticos para pirólisis de biomasa, diversos autores.

Tipo de biomasa	Modelo	Mecanismo	Referencia
Aserrín de madera	Reacción simple	$B \xrightarrow{k} V_i$ $i = 1,2,3,4 = \% H, HC, CL, LG$	Teng y col, 1997
Lignina Kraft	Reacciones simultáneas	$[B] = a[CL] + b[LG] + c[HC]$	Caballero y col., 1996
Bagazo de caña	Tres Reacciones en paralelo M3RP	$HC \rightarrow V_1 + PC_1$ $CL \rightarrow V_2 + PC_2$ $LG \rightarrow V_3 + PC_3$	Miranda y col., 2004
Bagazo de caña	Tres reacciones en serie M3RS	$OP \rightarrow I_1 + V_1$ $V_1 \rightarrow I_2 + V_2$ $V_3 \rightarrow I_3 + PC$	Miranda y col., 2004
Cáscara de arroz	Catalítico		Atutxa y col., 2005
Madera	Descomposición posterior		Shafizadeh y Chin, 1977

El modelo propuesto por **Shafizadeh y Chin (1977)** , expone la descomposición de térmica de la muestra de biomasa en dos etapas de pirólisis: etapa inicial donde se forman los tres productos (CP, BO, NCG) y etapa posterior en la cual el bioaceite se convierte de nuevo en tres nuevos productos. Representa un ciclo similar al propuesto por **Atutxa et al. (2005)** que además considera que la biomasa se descompone en forma singular, aunque no es aplicable a ninguno de los procesos actuales donde el bioaceite sea el producto principal en el proceso de pirólisis.

Teng et al., (1997); Caballero et al. (1996) y Miranda et al. (2004), coinciden en que la descomposición de la biomasa se lleva a cabo en tres etapas, correspondientes a cada uno de los tres componentes mayoritarios: hemicelulosa, celulosa y lignina, salvo el caso del modelo en serie de **Miranda et al. (2004)**, que incluye la formación de intermediarios entre las etapas de formación de volátiles.

La cinética de pirólisis de biomasa ha sido estudiada durante varios años por diferentes investigadores. La **Tabla 2.2** muestra algunos ejemplos de los estudios realizados hasta ahora.

Tabla 2. 2 Diferentes parámetros cinéticos de la degradación térmica de biomasa, obtenidos de literatura.

Tipo de Biomasa	Etapas	HR °C/min	Fo mL/min	Dp mm	Wo mg	T °C	Ea KJ/mol	A min ⁻¹	n	Referencia
madera de pino	1	5	200	N.D.	10	To-900	88.40	3.16E+07	1	Orfao et al 1999
	3	5	200	N.D.	10	To-900	18.10	0.942	1	
madera de eucalipto	1	5	200	N.D.	10	To-900	79.40	5.20E+06	1	
	3	5	200	N.D.	10	To-900	20.20	1.46	1	
corteza de pino	1	5	200	N.D.	10	To-900	48.50	2.44E+03	1	Antal 1998
	3	5	200	N.D.	10	To-900	20.40	0.737	1	
celulosa	1	1	140	N.D.	0.3	To-520	245.00	19	1	
	1	65	140	N.D.	0.3	To-520	209.00	18	1	
	1	10	140	N.D.	0.3	To-520	195.00	14.43	1	Sharma y Rajeswara 1999
polvo de cáscara de arroz	1	10	N.D.	0.10-0.15	15-20	225-350	79.10	3.70E+05	1	
	1	10	N.D.	0.10-0.15	15-20	350-600	21.90	16.1	2	
grano de cáscara de arroz	1	10	N.D.	0.10-0.15	15-20	225-350	78.70	1.70E+06	1	
	1	10	N.D.	0.10-0.15	15-20	350-600	11.50	1.1	2	Gómez 2005
madera de pino	1	N.D.	N.D.	4.5	4	N.D.	77.00	9.37E+04	1	
agujas de pino	1	10	50	0.18-0.6	N.D.	To-900	55.59	2.95E+03	1	Safi et al. 2004
	2	10	50	0.18-0.6	N.D.	To-900	414.66	1.53E+34	1	
	3	10	50	0.18-0.6	N.D.	To-900	345.95	7.35E+25	1	
	4	10	50	0.18-0.6	N.D.	To-900	103.95	1.20E+06	1	
	n	10	50	0.18-0.6	N.D.	To-900	85.34	5.98E+06	1	
bagazo de aceituna	1	5	N.D.	N.D.	N.D.	200-500	181.80	1.40E+14	1	Jauhiainen et al 2004
	2	5	N.D.	N.D.	N.D.	200-500	69.40	1.24E+04	1	
	3	5	N.D.	N.D.	N.D.	200-500	N.D.	N.D.	1	
madera residual	1	2	50	>1	25	225-900	232.70	3.28E+13	1	Reina et al 1998
	2	2	50	>1	25	225-900	112.00	1.87E+06	1	
hemicelulosa (xylan)	1	10	N.D.	1-2	N.D.	N.D.	193.00	7.94E+16	1	Varhegyi et al 1989

Existen muchos factores que afectan el rendimiento de los productos de pirólisis tales como atmósfera de pirólisis, temperatura final, tamaño de partícula, rapidez de calentamiento, tipo de reactor y cantidad inicial de muestra. (**Bridgwater et al., 1991**)

El rendimiento y la calidad del producto líquido dependen mayoritariamente de la temperatura. Durante estudios previos se ha

demostrado que temperaturas finales altas ($> 600^{\circ}\text{C}$), se favorece la formación de gases y a temperaturas relativamente bajas ($< 400^{\circ}\text{C}$) es favorecida la formación de carbón pirolítico. Cuando se enfoca la producción de aceite pirolítico, debe determinarse una temperatura óptima. (**Seebauer et al., 1997**)

González et al. (2003), estudiaron la pirólisis de los huesos de cereza utilizando termogravimetría y enfocándose en los procesos de velocidad de formación de gases. Estudiaron la influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en la composición y distribución de las diferentes fracciones, además del tamaño de partícula en un intervalo de 0.32-32 mm. Los autores encontraron que los procesos de transporte que ejercen una gran influencia en el rendimiento global son: el *transporte intrapartícula* (afectado por el tamaño de partícula); *transporte partícula fluido*, que depende del flujo de gas acarreador y el tamaño de partícula y el *transporte interparticular*, que depende del número de capas del material.

Los resultados para el efecto de la cantidad de muestra requieren ser corroborados a escala banco para afirmar si el efecto de la cantidad de muestra es o no importante.

Además, los resultados de **González et al. (2003)** están limitados a la consideración de que el tamaño de partícula permanece constante a lo largo de cada experimento, sin tomar en cuenta el perfil de descomposición de la misma, que desemboca en un cambio de diámetro, como ha sido demostrado por **Di Blasi et al. (2003)**.

Blanco-López et al. (2002) estudiaron el efecto del contenido de humedad presente en muestras de huesos de aceitunas, encontrando que la

humedad tiene influencia en los procesos de transferencia de calor que ocurren durante la pirólisis, tal y como lo habían reportado **Bilbao et al. (1996)**, ya que alteran la energía consumida o generada durante el proceso de descomposición.

Roy et al. (1990) estudiaron el efecto de los extractos durante la pirólisis al vacío utilizando madera como fuente de biomasa. La influencia de los extractos fue estudiada comparando los rendimientos de la madera con y sin extractos durante la pirólisis, concluyendo que la disminución de los extractos incrementa el rendimiento del aceite pirolítico, contrario a lo reportado por **Petroff y Doat (1978)**. El estudio de **Roy et al. (1990)**, consideró tres tipos de biomasa, madera, holocelulosa y celulosa (*Avicel*), y reporta únicamente CO y CO₂ como componentes de la fase gaseosa. El aceite pirolítico no está caracterizado por completo, ya que se limita a cuantificar el contenido de ácidos carboxílicos.

Demirbas (2004) estudió el efecto del contenido de humedad en el rendimiento de los productos, utilizando tres tipos diferentes de biomasa: cáscara de avellana, paja de trigo y madera de picea, demostrando en todos los casos que el rendimiento del aceite pirolítico se ve favorecido cuando se incrementa el contenido de humedad en la muestra.

Apaydin, et al. (2007) estudiaron los rendimientos de productos en función de la temperatura de reacción utilizando un reactor de lecho fijo. El trabajo está enfocado en la producción de líquidos, y definir la temperatura óptima de producción de los mismos, encontrando que la temperatura donde se registra un máximo de líquidos es 550°C, en concordancia con **Encinar et al.**

(2002), *Pütün et al. (2004)* y *Ozbay (2001)*, quienes en condiciones similares encontraron un intervalo óptimo de temperaturas para la producción de líquidos de 500-550°C, para *Cyanara cardunculus*, cáscara de arroz y semilla de algodón, respectivamente. Los rendimientos de reacción para el bioaceite encontrados por *Apaydin, et al. (2007)* son muy bajos (<20%) lo que limita el proyecto, aunque no existe información adicional disponible.

2.5 Justificación del proyecto.

El marco comparativo es de gran utilidad para justificar la selección de un proceso en particular, por lo cual en la **Tabla 2.3** se muestran algunas ventajas y desventajas de la utilización de la pirólisis respecto a otro tipo de procedimientos de aprovechamiento de residuos de biomasa.

Tabla 2.3 Algunas ventajas y desventajas del proceso de pirólisis de biomasa mostradas por diversos autores.

Ventajas	Desventajas	Referencia
Se lleva a cabo en una atmósfera controlada y los productos de reacción se colectan en un sistema cerrado por lo cual se aprovecha el 100% del residuo.	Es un proceso endotérmico que requiere una gran cantidad de energía para fraccionar las macromoléculas lignocelulósicas.	<i>Bridgwater, 2003</i> <i>Oasmaa, 2005</i>
No requiere de grandes áreas de tratamiento y además puede ser un proceso continuo y versátil.	El proceso de recolección de la materia prima debe ser altamente efectivo para evitar su descomposición por microorganismos.	<i>Agblevor, 1995</i>
A partir de la refinación del aceite de pirólisis –que tiene un bajo contenido de azufre – se pueden obtener numerosos productos químicos, sin el agravante de generar lluvia ácida como en el caso del petróleo, cuyas reservas mundiales están cada vez más cercanas al agotamiento.	Se enfrenta en competencia desigual contra los grandes consorcios petroleros americanos. Requiere investigación exhaustiva para la separación de fracciones útiles y mejorar sus propiedades para adaptarlas al mercado.	<i>Yaman, 2004</i> <i>Bridgwater, 2003</i>

La producción de jugo de naranja y otros cítricos genera gran cantidad de residuos, principalmente cáscara. **(Kesterson y Braddock, 1975)**. Aproximadamente 2×10^6 toneladas de residuo seco son generadas anualmente en dos de los países procesadores más importantes, Estados Unidos y Brasil. **(Grohmann y Bothast, 1997)**.

Los productos cítricos se encuentran en la posición No. 4 entre los principales productos agrícolas de México, en el 2004 se produjeron 3,969,810 toneladas métricas de naranja **(FAOSTAT, 2005)**. El 42% del total de la producción de cítricos está destinada al procesamiento industrial. **(SE, 2004)** con una generación potencial de 30 toneladas de residuos cítricos por cada 100 toneladas de fruta.

Por otra parte, algunas empresas establecidas tratan de aprovechar al máximo los residuos, aun a costa de emplear un número mayor de operaciones unitarias que implican tiempo y energía como son: prensado y lavado con una solución de carbonato de sodio para producir un licor que posteriormente es llevado a un evaporador de efecto múltiple calentado por gases de chimenea **(Kesterson y Braddock, 1975)**, donde se recupera el δ -Limoneno en los vapores. Aunado a lo anterior, se genera una melaza de al menos 35.5°Brix, con compuestos como flavonoides y limonoides cuyo aislamiento requiere un proceso posterior. **(Manthey y Grohmann, 1996)**.

Byrne et al., (2004) estudian la síntesis de un polímero biodegradable proveniente de la cáscara de naranja. Básicamente se enfocan en utilizar el δ -limoneno presente en este residuo para crear la película de poli-limoneno. De

todas maneras, el contenido de este aceite en la cáscara de naranja es de alrededor del 1.5 % por lo cual el resto del material representa una área de oportunidad.

Basados en pruebas exploratorias, encontramos que la cáscara de naranja procedente de la región citrícola de Nuevo León tiene un contenido de humedad menor al 20 %, motivo por el cual es recomendable utilizar el proceso de pirólisis como alternativa, como aconseja **Demirbas (2004)** en lugar de un proceso bioquímico que es favorecido en condiciones de humedad superiores a este porcentaje. Además de lo anterior, la cáscara de naranja representa alrededor del 35% del peso total de la fruta.

Cuando se trata de métodos bioquímicos, el aprovechamiento de los residuos se reduce a solamente una parte del material, mientras que en el caso de la pirólisis se aprovecha el 100% del material residual, donde los productos generados pueden ser recuperados en su totalidad y utilizados como fuente de productos químicos y/o combustible (líquido), base para carbón activado (sólido) y autosuministro de energía (gases).

2.6 Alcance de la tesis.

Debido a que no existen antecedentes del estudio de la cáscara de naranja en este contexto, durante el desarrollo del proyecto se generarán las siguientes aportaciones científicas:

1. Caracterización fisicoquímica de la cáscara de naranja: análisis elemental, análisis próximo, contenido energético, capacidad calorífica, determinación de grupos funcionales, contenido de humedad, densidad, pH.
2. Estudio de la cinética de descomposición térmica.
3. Estudio del efecto de las variables de operación sobre los rendimientos.

Las variables a analizar son:

- a) Temperatura
 - b) Tamaño de partícula
 - d) Cantidad de muestra
4. Balances globales de materia y energía.
 5. Caracterización fisicoquímica del bioaceite: análisis elemental, análisis próximo, contenido energético, capacidad calorífica, identificación de componentes principales, identificación de grupos funcionales.
 6. Caracterización fisicoquímica del carbón pirolítico: análisis elemental, análisis próximo, determinación de grupos funcionales, área superficial, análisis próximo.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

La presente investigación se encuentra dividida en 5 etapas:

- 1 Preparación y caracterización de muestras.
- 2 Cinética de la descomposición térmica.
- 3 Pirólisis escala banco.
- 4 Caracterización y cuantificación de productos.
- 5 Balance de materia, energía y económico.

3.1 Preparación y caracterización de muestras.

La muestra se transportó desde la zona de generación y fue tratada inmediatamente para inhibir su descomposición biológica.

Se clasificó y caracterizó fisicoquímicamente, conforme a lo mostrado en la **Fig. 3.1**.

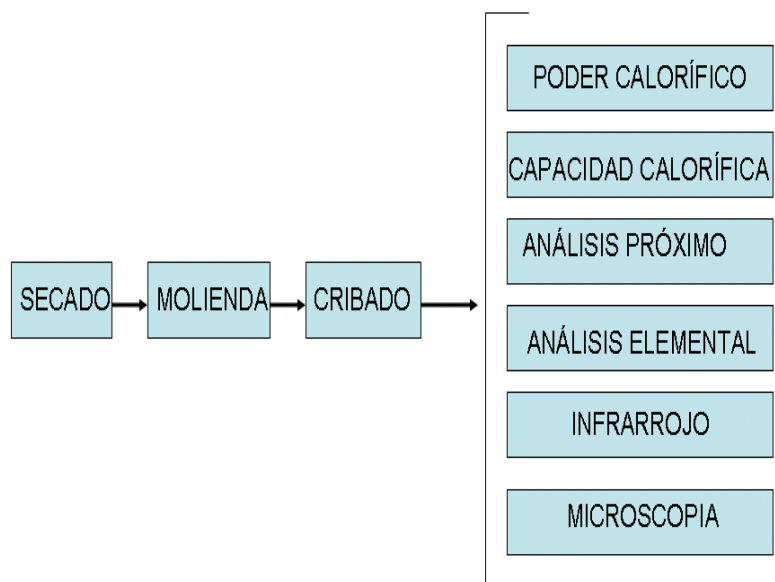


Figura 3. 1 Preparación y caracterización de la cáscara de naranja.

3.2 Cinética de la descomposición térmica.

Se utilizó el análisis termogravimétrico para conocer el comportamiento de la cáscara de naranja bajo condiciones pirolíticas. A partir de los resultados del análisis termogravimétrico se pueden encontrar los parámetros cinéticos de la descomposición térmica, aplicando la ecuación de Arrhenius.

3.2.1 Termogravimetría.

En la **Tabla 3.1** se enlistan los métodos estándar utilizados durante el desarrollo de este proyecto

Tabla 3. 1 Métodos estándar aplicables al proyecto.

Método ASTM	Nombre
E1131-03	Análisis de la composición por termogravimetría
E1868-02	Pérdidas en secado por termogravimetría

Las condiciones de operación del análisis termogravimétrico se enlistan a continuación:

1. Muestra utilizada: cáscara de naranja seca y pulverizada con un intervalo de diámetro de 425-525 μm .
2. Cantidad de muestra: 5 mg
3. Modo de operación: dinámico
4. Rampas: 1, 5, 10, 20 y 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
5. Temperatura inicial: 25 $^{\circ}\text{C}$
6. Temperatura final: 1000 $^{\circ}\text{C}$
7. Gas de acarreo: nitrógeno UAP

3.2.2 Determinación de Parámetros Cinéticos.

Se utilizó la técnica TG/DTG en conjunto con DSC, con el Método de Friedman (**Friedman, 1965**).

Se utilizaron estándares de celulosa, hemicelulosa (**xylan**) y lignina para conocer la composición de la muestra y mediante la simulación matemática, se determinaron las constantes cinéticas y la estequiometría de reacción (**Yang, 1993**).

Utilizando el diseño de Experimentos podemos evaluar el efecto de las variables de operación involucradas en el proceso de pirólisis de biomasa. Dado que la revisión bibliográfica arrojó información acerca de las principales variables, se seleccionaron tres: A) tamaño de partícula (D_p), en μm , B) cantidad de muestra (W_B), en mg y C) velocidad de calentamiento (H_R) en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El tipo de diseño seleccionado es el factorial 2^3 , considerando los tres factores con dos niveles y dos repeticiones. La **Tabla 3.2** muestra el diseño propuesto.

Tabla 3. 2 Diseño Factorial 2³ para las pruebas de Termogravimetría.

Prueba	Factor		
	A	B	C
1	5000	1	1
2	5000	20	1
3	5000	1	60
4	5000	20	60
5	425	1	1
6	425	20	1
7	425	1	60
8	425	20	60

3.2.3 Pirólisis escala banco.

Durante ésta etapa se obtendrán los productos valiosos que serán posteriormente analizados.

El sistema de pirólisis mostrado en la **Figura 3.2** cuenta con un horno tubular de temperatura programable y el reactor tiene insertado un termopozo para termopar tipo K que indica la temperatura en el interior. Para la realización de los balances de energía se tomarán las temperaturas del horno y del reactor, así como de las trampas y los contenedores, para verificar la eficiencia térmica del sistema. Se registrarán las conversiones de reactivos a productos y se cuantificarán las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas obtenidas durante el proceso.

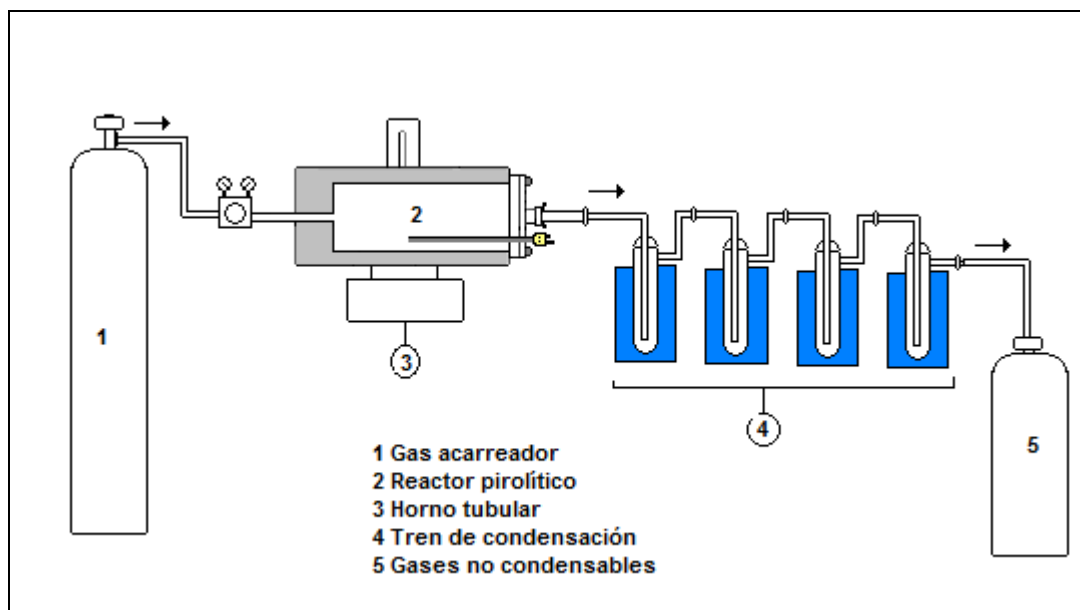


Figura 3. 2 Sistema de pirólisis utilizado en el proyecto.

El aceite de pirólisis o *bioaceite* es el material condensado en el interior de las paredes del reactor a temperatura ambiente y en las trampas de vidrio de

un sistema de condensación a temperaturas inferiores a 0°C. El rendimiento es determinado gravimétricamente, pesando el reactor y las trampas antes y después de cada experimento. El material líquido a temperatura ambiente es recuperado lavando el reactor y las trampas con acetona. La cantidad de acetona adicionada se calcula por diferencia.

3.2.4 Caracterización y cuantificación de los productos.

La realización de ésta etapa es primordial para corroborar la información obtenida durante el diseño de experimentos a escala laboratorio.

Los diferentes productos obtenidos durante la etapa tres serán analizados utilizando las técnicas mencionadas en la sección 4.1.

De los resultados obtenidos en ésta etapa y la etapa 3 se conformarán los datos a aplicar en el balance de materia y energía, utilizando la distribución de productos en el reactor y los requerimientos de energía de descomposición analizados por DSC.

- Se utilizará un equipo de IR/ATR para definir los grupos funcionales presentes en el bioaceite y el carbón.
- Se hará la determinación del poder calorífico de los tres tipos de productos (sólidos, líquidos y gaseosos) utilizando bomba calorimétrica.
- Las capacidades caloríficas para cada uno de los productos serán obtenidas utilizando calorimetría diferencial de barrido.
- Se determinará el área superficial del carbón pirolítico, PC, para definir su potencial como adsorbente, utilizando la técnica BET.
- Se realizará un análisis elemental para todos los productos de pirólisis.

- Se identificarán los componentes principales del bioaceite y los gases por medio de cromatografía de gases con espectrometría de masas.

En la **Fig. 3.3** se resumen las técnicas de caracterización que serán utilizadas para cada uno de los productos.

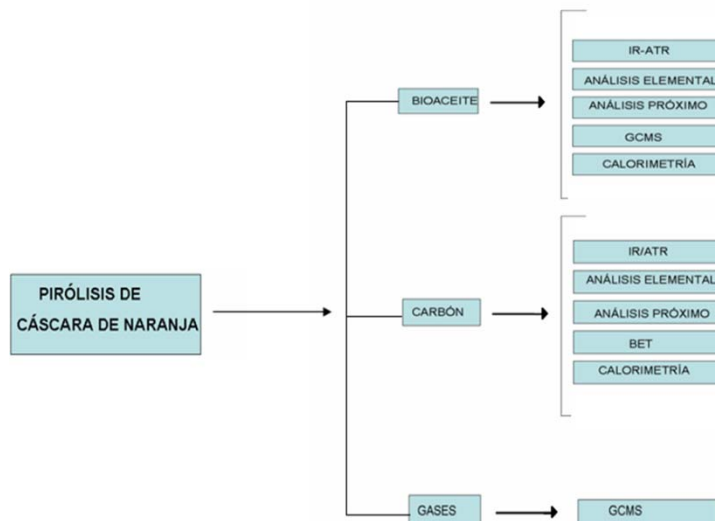


Figura 3. 3 Resumen de técnicas a utilizar con los diferentes productos de la pirólisis de cáscara de naranja.

3.2.5 Balance global de materia y energía.

Se realizará un balance global considerando la distribución de productos en tres fases, sólida (reactor), líquida (tren de condensación) y gaseosa (contenedor).

Para el caso del balance de energía, las entalpías de degradación y volatilización, la capacidad calorífica y la conductividad térmica serán obtenidas utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la cáscara de naranja.

De acuerdo con lo establecido en la metodología del proyecto, la muestra de cáscara de naranja fue sometida a análisis para obtener la siguiente información:

1. Identificación de grupos funcionales.
2. Análisis elemental y análisis próximo.
3. Identificación de especies inorgánicas.
4. Cálculo de poder calorífico superior.
5. Determinación de capacidad calorífica y entalpía de pirolisis.

4.1.1. Identificación de grupos funcionales utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

En la **Figura 4.1** se muestra el espectro obtenido al analizar la cáscara de naranja. Las bandas de absorción más fuertes están localizadas en 3348 y 1639 cm^{-1} .

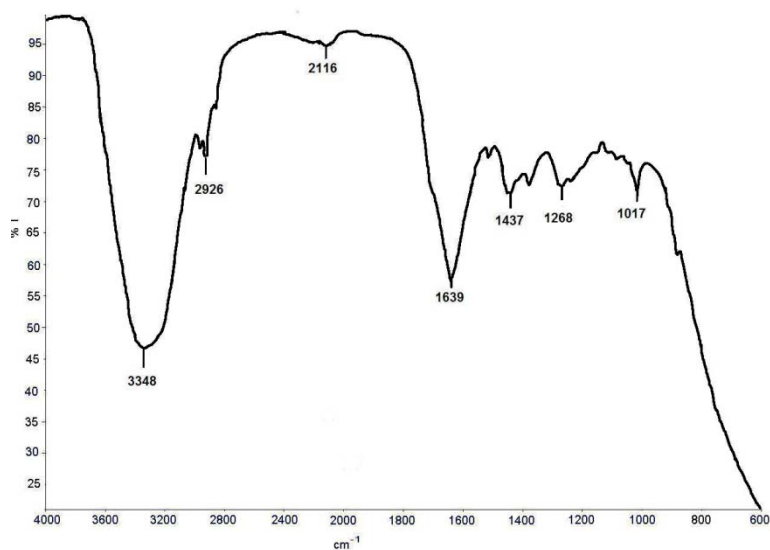


Figura 4. 1 Espectro IR/ATR de la cáscara de naranja.

Tabla 4. 1 Cáscara de Naranja. Principales grupos funcionales y bandas de absorción correspondientes, obtenidos con espectroscopia de infrarrojo.

Grupo	Frecuencia cm^{-1}
Nitritos	1240
Alquenos	1604
Ácidos carboxílicos	2914
Alcoholes	3293

En la **Tabla 4.1** se muestra que el espectro de infrarrojo de la cáscara de naranja tiene una banda de absorción de 3293 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H. Se hace evidente la presencia del grupo funcional ácido carboxílico, encontrado también en los bioaceites de madera (**Roy et al., 1990**) presente en los componentes mayoritarios: hemicelulosa, celulosa y lignina, lo que concuerda en las **Figuras 4.2., 4.3 y 4.4.**

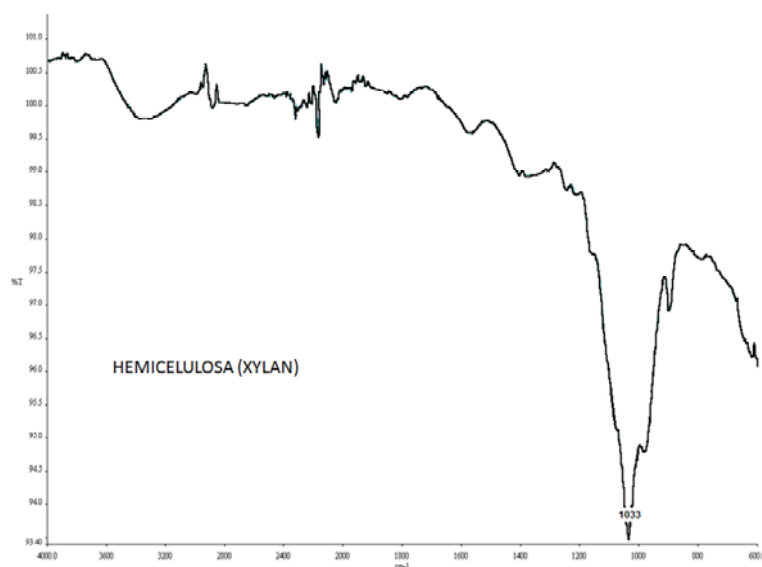


Figura 4. 2 Espectro IR/ATR para el estándar de hemicelulosa o xylan.

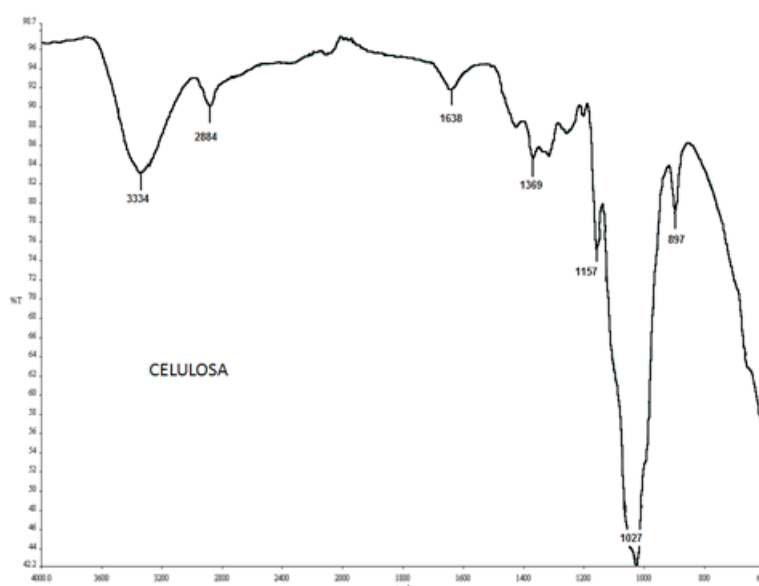


Figura 4. 3 Espectro IR/ATR para el estándar de celulosa

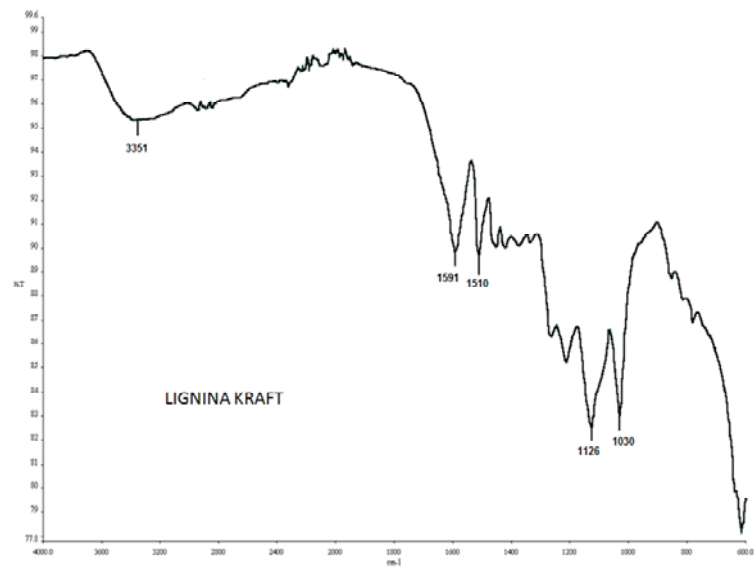


Figura 4. 4 Espectro IR/ATR para el estándar de lignina kraft.

4.1.2. Composición química de la cáscara de naranja por análisis elemental y análisis próximo.

En la **Tabla 4.2** se muestran los resultados de análisis elemental y próximo para las muestras de cáscara de naranja y se compara con las obtenidas a partir de los estándares y la reportada por **Heikinnen et al. (2004)**.

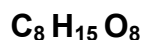
Tabla 4. 2 Resultados encontrados por análisis elemental y análisis próximo.

Muestra	C % peso	H % peso	N % peso	O ^a % peso	S % peso	H/C	O/C	Humedad % peso	FC % peso	Cenizas % peso	HHV kJ/kg
Cáscara de naranja	39.71	6.20	0.46	53.03	0.60	1.88	1.00	9.20	13.07	2.94	16829
Cáscara de limón	44.48	6.47	0.87	44.27	0.00	1.74	0.38	9.09	17.22	3.85	17734
hemicelulosa	43.55	5.77	4.00	46.33	0.24	1.88	0.80	5.33	22.83	10.42	17764
celulosa	35.45	5.54	0.82	57.87	0.32	2.01	1.23	7.00	2.05	9.17	14844
Lignina	41.06	6.88	0.65	50.98	0.43	1.23	0.93	3.15	35.21	0.10	16389

^a obtenido por diferencia

Los valores obtenidos por **Heikkinen et al. (2004)** para la cáscara de limón, de características similares a la naranja, confirman que el contenido de carbón es 10% menor que el obtenido en el presente estudio, pero por el contrario, el contenido de oxígeno es inferior en un 9%. El porcentaje de Hidrógeno y Nitrógeno tienen valores muy cercanos en ambas biomásas.

La fórmula empírica de la cáscara de naranja, obtenida a partir del análisis elemental es:



La relación H/C, 1.88, se encuentra muy cercana a la correspondiente al iso-octano, cuyo valor es 2.25.

Comparando contra el bagazo de caña se tiene una menor cantidad de nitrógeno, la relación H/C es superior para la cáscara de naranja, ya que para el bagazo la fórmula empírica es de:



Por lo que la relación H/C es de 0.8.

4.1.3 Determinación de elementos inorgánicos presentes en la estructura cristalina por Difracción de Rayos X.

La cáscara de naranja se sometió a análisis de difracción de rayos X y el difractograma se muestra en la **Figura 4.5**.

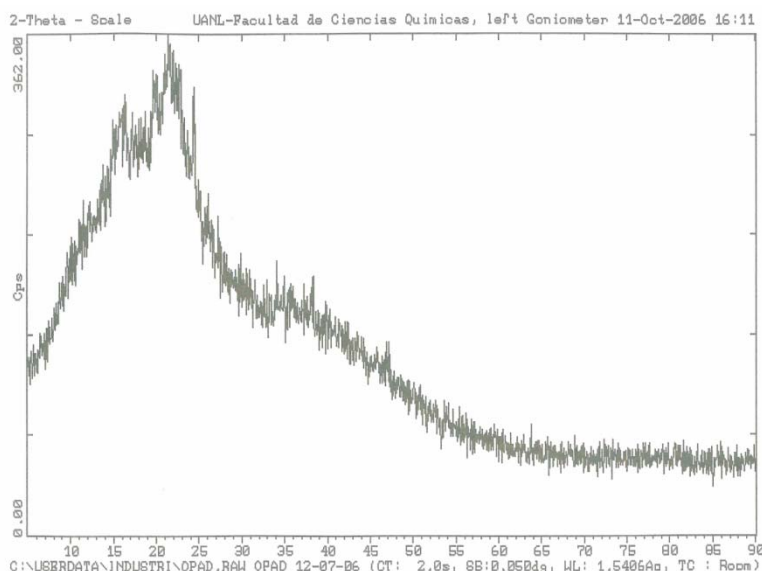


Figura 4. 5 Difractograma de la cáscara de naranja en polvo.

Se observa que la difracción de rayos X no resultó apropiada para identificar los compuestos inorgánicos presentes en la cáscara de naranja, debido a la naturaleza amorfa de la muestra, evidenciada a partir de la señal obtenida con un alto nivel de ruido.

4.1.4 Obtención del calor de combustión utilizando los resultados del análisis elemental.

El calor de combustión se calculó utilizando la fórmula de Dulong (Goswami, 2004), como se muestra en la ecuación 4-1:

$$Q = 14,544C + 62,028 \left[H - \frac{O}{8} \right] + 4,050S \quad 4-1$$

Donde Q es el calor de combustión, en cal/g y C, H, O y S, representan el porcentaje en peso de carbón, hidrógeno, oxígeno y azufre, respectivamente.

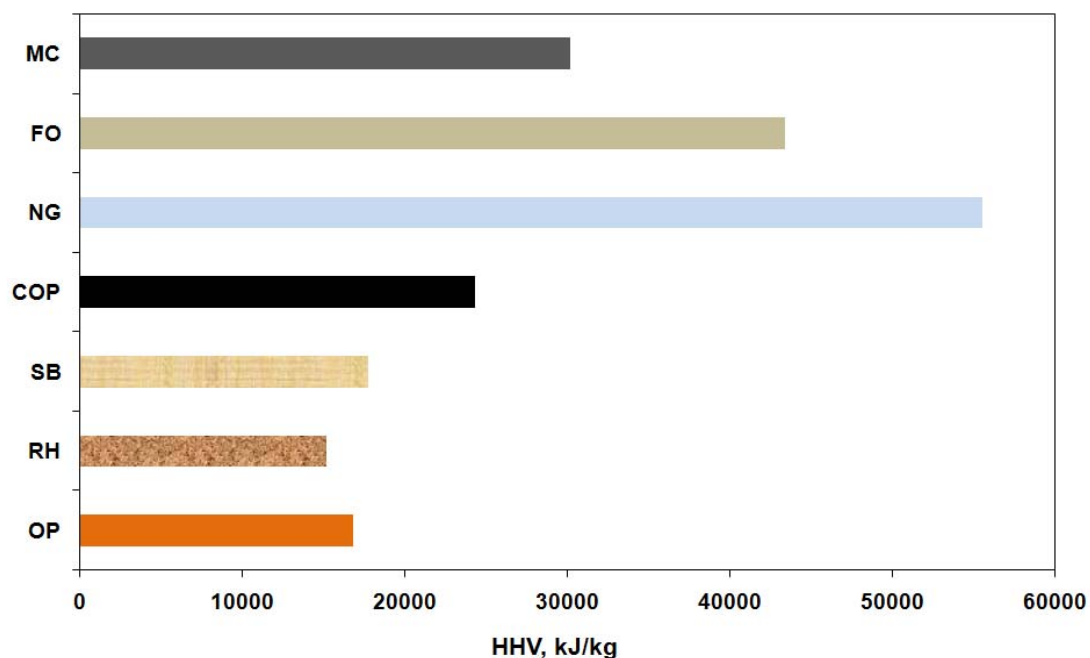
En la **Tabla 4.3** se observan los resultados al calcular el poder calorífico superior utilizando la fórmula de Dulong, como es de esperarse, el valor correspondiente al carbón pirolítico es el más alto.

Tabla 4. 3 Valores de poder calorífico, en kJ/kg, calculados a partir de los datos de análisis elemental.

Muestra	HHV
Cáscara de naranja	16,829
Carbón pirolítico	26,884
Bioaceite	11,824

El contenido de oxígeno encontrado en el análisis elemental del bioaceite puede atribuirse a que la gran mayoría de los compuestos identificados por GCMS tienen incluido este elemento en su estructura química o evidenciar un cierto nivel de envejecimiento de la muestra (oxidación).

En la **Figura 4.6** se muestra una comparativa entre los poderes caloríficos de diferentes tipos de biomasa y los combustibles de origen fósil más comunes.



MC carbón mineral, FO aceite combustible, NG gas natural, COP carbón pirolítico de cáscara de naranja, SB bagazo de caña, RH cáscara de arroz, OP cáscara de naranja

Figura 4. 6 Poder calorífico superior para diversas biomasa y combustibles de origen fósil.

El poder calorífico de la cáscara de naranja es aproximadamente igual a la tercera parte del equivalente al metano o gas natural, que es el combustible fósil más representativo y menos contaminante y tiene un poder calorífico equivalente a 1.084 MJ/m^3 . (**Energía de biomasa, 2008**)

4.1.5. Determinación de capacidad calorífica y entalpía de pirólisis utilizando calorimetría diferencial de barrido.

Los termogramas correspondientes a la pirólisis de la cáscara de naranja, utilizando calorimetría diferencial de barrido con diferente rapidez de calentamiento, se muestran en las **Figuras 4.7 y 4.8**.

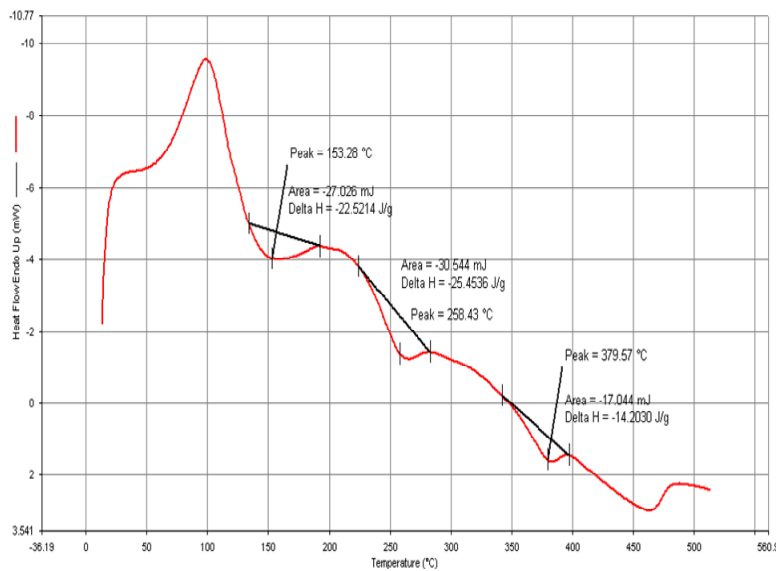


Figura 4. 7 Termograma obtenido por DSC para la cáscara de naranja en polvo, utilizando calentamiento dinámico de 60°C/min y atmósfera de nitrógeno).

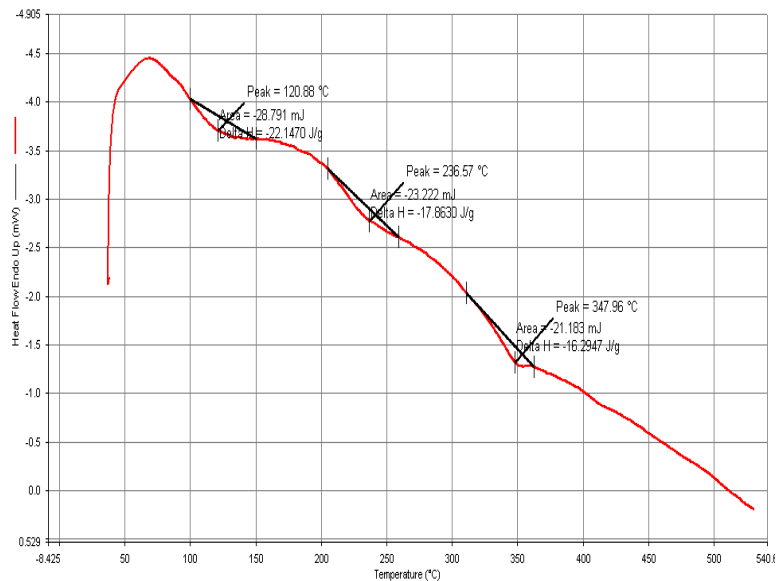


Figura 4. 8 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido para la cáscara de naranja, utilizando atmósfera de nitrógeno con calentamiento dinámico a 10°C/min.

En ambos termogramas se encuentran tres zonas de descomposición localizadas en intervalos correspondientes en magnitud a las encontradas en termogravimetría para los componentes principales de la biomasa.

La capacidad calorífica y la entalpía de pirólisis para la cáscara de naranja, son mostrados en las **Tablas 4.4** y **4.5**, respectivamente. La temperatura del pico 1 se encuentra localizada muy cerca de la temperatura de ebullición del δ -limoneno (175°C).

Tabla 4. 4 Datos correspondientes a la capacidad calorífica de la cáscara de naranja obtenidas mediante DSC.

Temperatura °C	Cp J/°C
360	0.451
380	1.324
400	1.244
420	1.701
440	2.137
460	2.471
480	1.929
500	1.922

Tabla 4. 5 Entalpía de pirólisis a diversas temperaturas.

Biomasa	Tp ₁ °C	ΔH_1 J/g	Tp ₂ °C	ΔH_2 J/g	Tp ₃ °C	ΔH_3 J/g
OP	193.98	-44.20	286.02	-44.85	406.02	-24.48
CANLP	71.19	-34.50	339.94	-8.18	N.D.	N.D.
CALP	77.37	-20.25	358.81	-37.00	N.D.	N.D.

OPAD Cáscara de naranja CANLP Cáscara de arroz en polvo, sin lavar
CALP Cáscara de arroz en polvo lavada, n.d. no disponible

4.2 Pirólisis escala laboratorio.

Durante ésta etapa se realizaron pruebas de pirólisis en la termobalanza, siguiendo los parámetros mostrados en el diseño de experimentos y además generando información de la cinética a partir de la realización de experimentos a diferentes rampas de calentamiento, manteniendo el resto de los parámetros sin cambio.

4.2.1 Termogravimetría. Cinética de pirólisis.

Los resultados obtenidos durante el estudio termogravimétrico son mostrados en la **Tabla 4.6**, en donde se comprueba que existen tres diferentes etapas de degradación, las cuales corresponden a los componentes mayoritarios de la cáscara de naranja: hemicelulosa, celulosa y lignina.

Utilizando la correlación propuesta por **Yang et al., 2006**, a partir de la descomposición térmica, la composición de la cáscara de naranja es 33% hemicelulosa, 54% celulosa y 13% de lignina.

Tabla 4. 6 Resultados de termogravimetría para la descomposición de residuos de cáscara de naranja para diferente rapidez de calentamiento.

HR °C/min	T _i °C	T _f °C	Tp ₁ °C	Tp ₂ °C	Tp ₃ °C	°C	V _T % peso	SP _{TF} % peso	SP ₁₀₀₀ % peso
1	108	568	188	286	420		85.23	13.24	3.96
5	113	606	196	297	424		77.03	17.38	12.62
10	124	619	218	326	492		76.68	16.65	15.20
20	126	628	233	343	501		79.4	21.90	13.07
40	129	627	233	344	503		79.82	20.61	13.26
60	142	657	248	367	523		85.49	15.02	9.30

HR rampa de calentamiento, T_i Temperatura inicial correspondiente al 0.1% de la pérdida de peso T_f Temperatura final de degradación, Tp_i Temperatura de pico i y correspondiente a la máxima rapidez de pérdida de peso. SP_{TF} producto sólido a la temperatura final de pirólisis, SP₁₀₀₀ producto sólido a una temperatura de 1000°C, V_T productos volátiles totales

Las **Figuras 4.9** y **4.10** muestran las curvas TG y DTG para la cáscara de naranja con a la rapidez de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno.

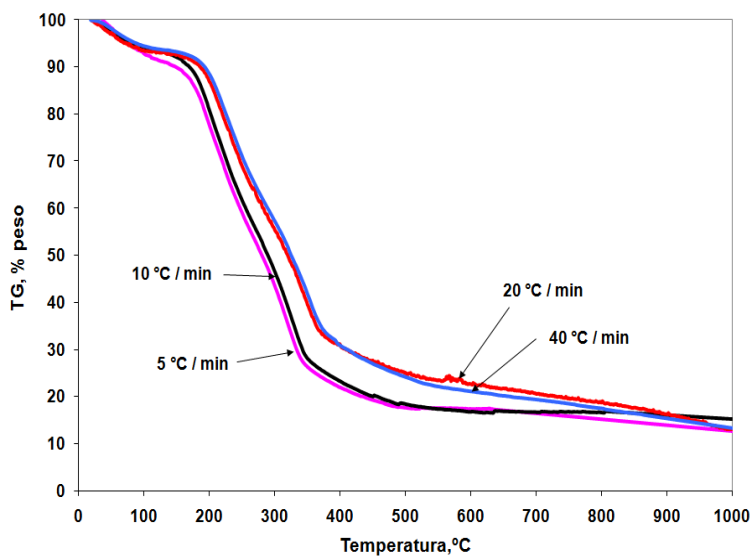


Figura 4. 9 Curvas TG de la pirólisis de Cáscara de Naranja con rapidez de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min.

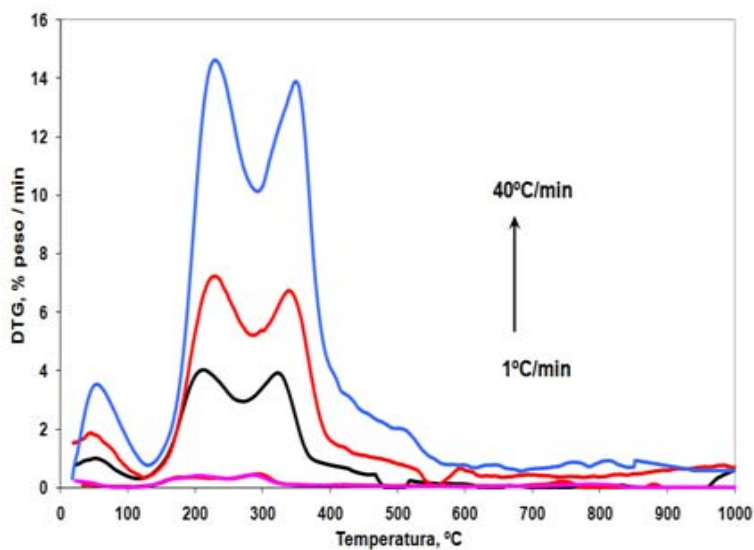


Figura 4. 10 Cáscara de naranja. Curvas de DTG con rapidez de calentamiento de 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min. La evolución de compuestos volátiles ocurre en el intervalo de 187-493°C.

En la **Figura 4.9** se exhiben tres picos máximos localizados a 218, 326 y 492°C, muy similares a los reportados por **Heikkinen (2004)** y que son atribuidos a los principales componentes de la biomasa: hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

En la **Tabla 4.7** se enlista la descripción de los estándares utilizados para comparar los resultados obtenidos por termogravimetría.

En la **Figura 4.10** puede observarse fácilmente que las curvas de celulosa, hemicelulosa y lignina se traslapan en el intervalo de temperaturas de 200 a 400°C, mientras que la curva correspondiente a la cáscara de naranja inicia el proceso de descomposición en temperaturas inferiores a cualquiera de los tres componentes con una diferencia de hasta 50°C con respecto a la temperatura mínima de descomposición correspondiente a 195°C para la lignina.

Tabla 4. 7 Estándares de hemicelulosa, celulosa y lignina.

Estándar	No. CAS	Información adicional
Celulosa Sigmacell	9004-34-6	Fibras altamente purificadas, tipo 101 S6790
Hemicelulosa de avena	9014-63-5	Sinónimo: poli(β -D-silopiranos[1→4])
Lignina alcalina	2252939	Masa molecular promedio~28000, sinónimo: lignina kraft

En la **Figura 4.11** se muestran los termogramas correspondientes a la cáscara de naranja y sus tres principales componentes: hemicelulosa, celulosa y lignina, bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

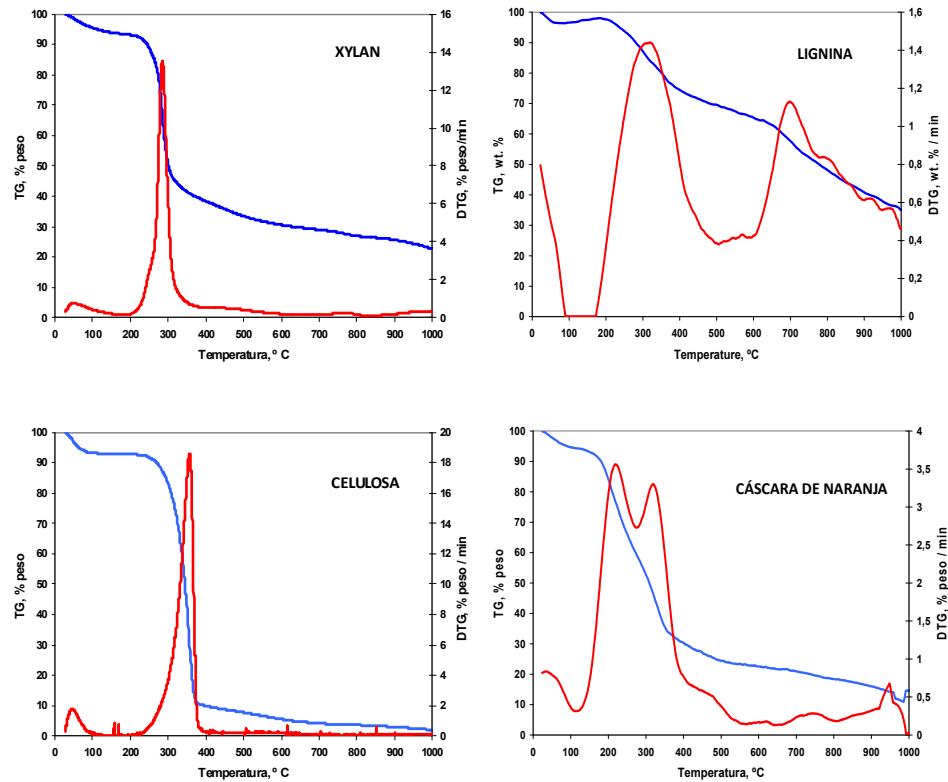


Figura 4. 11 Curvas TG y DTG para xylan, celulosa, lignina y cáscara de naranja con una rapidez de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C en atmósfera de nitrógeno.

En la curva correspondiente a la cáscara de naranja, en la **Figura 4.11**, se observa que la zona de mayor descomposición se encuentra localizada por debajo de los 550°C, lo que representa una área de oportunidad para su aprovechamiento industrial por ser una temperatura moderada y además se encuentra localizada dentro del intervalo de mayor rendimiento de líquidos para pirólisis de biomasa, reportado por **Demirbas, 2004** y **Bridgwater 2003**.

Las curvas TG y DTG obtenidas pueden describirse en función de las siguientes etapas:

1. El proceso de remoción del agua superficial, hasta una temperatura de 130°C, período durante el cual también se llevan a cabo la depolimerización y vitrificación.

2. La etapa principal de pirólisis de cáscara de naranja, durante la cual se logra una pérdida de peso de entre 80 y 90% y que ocurre entre 130°C y 627°C.
3. El carbón pirolítico se descompone finalizando con un porcentaje de peso final promedio de 13.

4.2.2 Termogravimetría. Diseño de experimentos.

En la **Tabla 4.8** se indica el diseño de la matriz con sus diferentes niveles y los resultados del experimento para un diseño factorial 2^3 .

Tabla 4. 8 Diseño de experimentos. Resultados sobre la variable de respuesta

	Factor			
	A	B	C	
Prueba	D _p mm	W _B mg	HR °C/min	% peso final
1	5000	1	1	1.7
2	5000	15	1	8
3	5000	1	60	7.9
4	5000	15	60	26.7
5	425	1	1	4.7
6	425	15	1	17.5
7	425	1	60	15.7
8	425	15	60	22.7

En las **Figuras 4.12 a 4.15** se ilustran los resultados obtenidos al analizar los datos experimentales utilizando el *Software Design Expert*, donde se incluye la probabilidad normal de efectos, el efecto de la rapidez de calentamiento, tamaño de partícula y cantidad de muestra, respectivamente.

En la **Tabla 4.9** se muestra el Análisis de varianza para los datos generados.

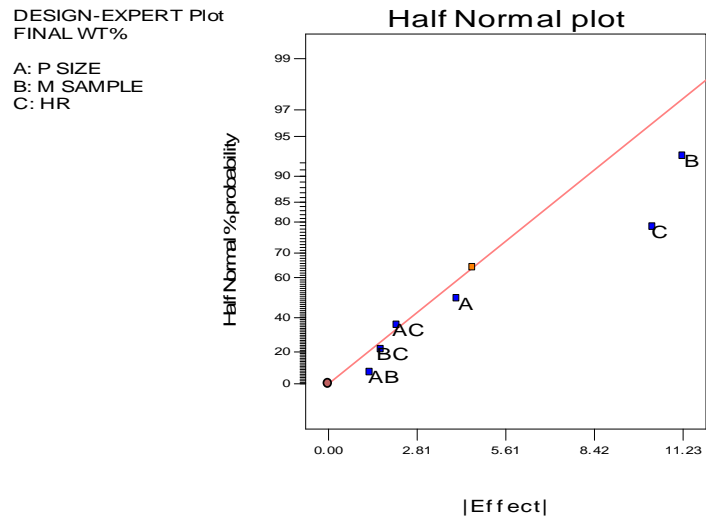


Figura 4. 12 Probabilidad normal de efectos.

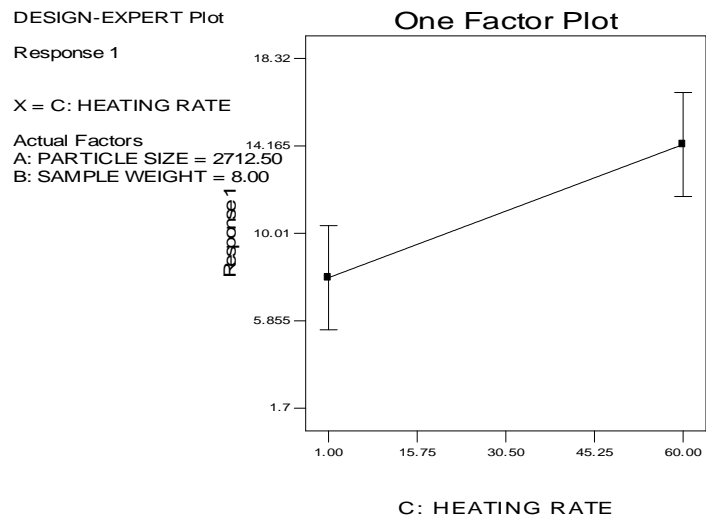


Figura 4. 13 Efecto de la rapidez de calentamiento.

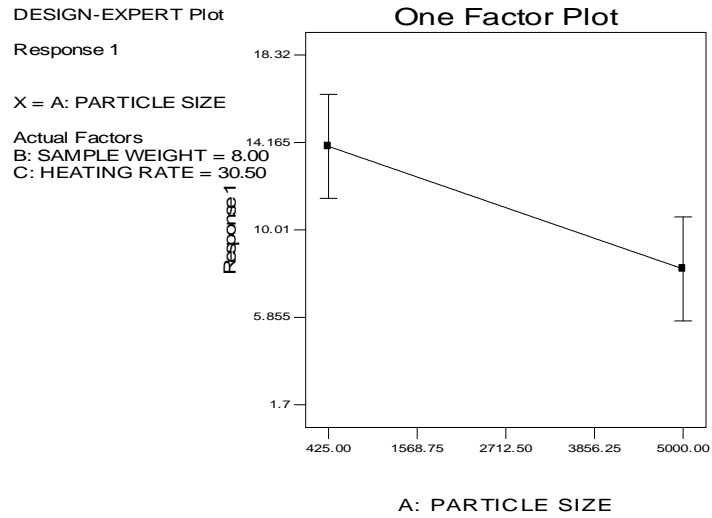


Figura 4. 14 Efecto del tamaño de partícula.

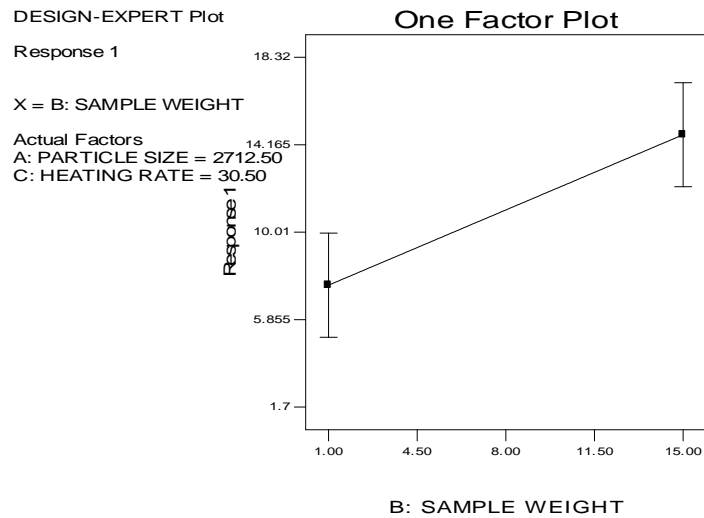


Figura 4. 15 Efecto de la cantidad de muestra.

Tabla 4. 9 Análisis de varianza.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Probabilidad >F
Modelo	250.05	3	83.35	13.15	0.0154
Tamaño de partícula	67.80	1	67.80	10.70	0.0308
Masa inicial de muestra	102.17	1	102.17	16.12	0.0159
Rapidez de calentamiento	80.07	1	80.07	12.63	0.0237

Los valores mostrados en la columna correspondiente a Probabilidad>F son todos menores a 0.050, lo cual indica que todos los factores involucrados son significativos para los resultados obtenidos durante el diseño experimental, siendo el tamaño de partícula el que genera un efecto superior sobre la variable de respuesta, ya que maximiza la cantidad de volátiles disminuyendo el porcentaje de peso final, es decir, a mayor tamaño de partícula, menor generación de volátiles en las mismas condiciones de operación, en concordancia con **Bridgwater (2003)**.

La cantidad de muestra inicial genera un efecto positivo en el porcentaje de volátiles final, en comparativa con los resultados encontrados por **González et al. (2003)**, quienes no reportan efecto significativo cuando las cargas eran menores a 60 mg, despreciando el efecto de transferencia de masa en el interior de la partícula.

4.2.3 Parámetros cinéticos.

En este estudio se asume que, debido al tamaño de las partículas de la muestra, los fenómenos de difusión y transferencia de calor entre éstas son negligibles y que es válido el modelo de primer orden de reacciones en paralelo.

(*Bridgwater, 2003*)

El método isoconversional de Friedman fue utilizado en la determinación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de cáscara de naranja.

En la **Figura 4.16** se muestran las energías de activación para los componentes de la biomasa en función de la temperatura.

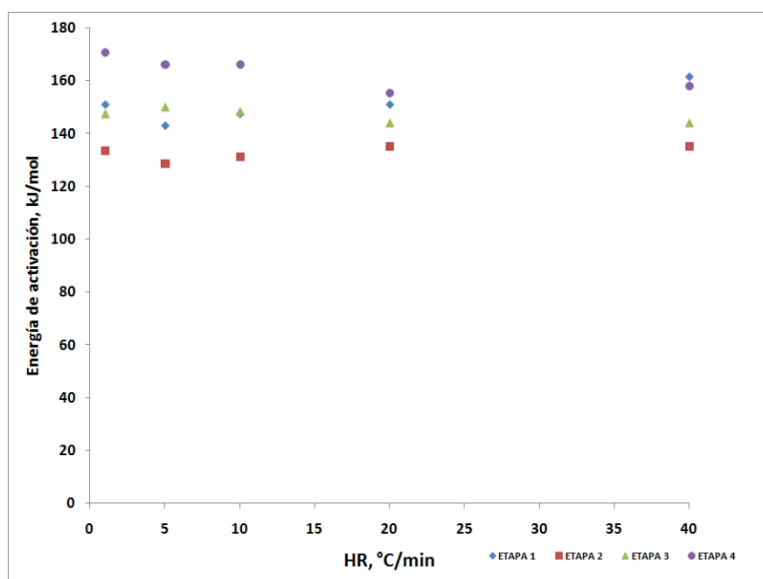


Figura 4. 16 Energía de activación como función de la rapidez de calentamiento.

Analizando los valores de las energías de activación de la **Figura 4.16**, se observa que la reacción correspondiente a las especies solubles es la reacción más rápida y la correspondiente a la lignina es la más lenta, lo que se corrobora al comparar las gráficas obtenidas por termogravimetría, ya que la lignina tiene el intervalo más amplio de temperatura de descomposición.

En la **Figura 4.17** se muestran las líneas correspondientes a los diferentes niveles de conversión alcanzados durante los experimentos de pirólisis.

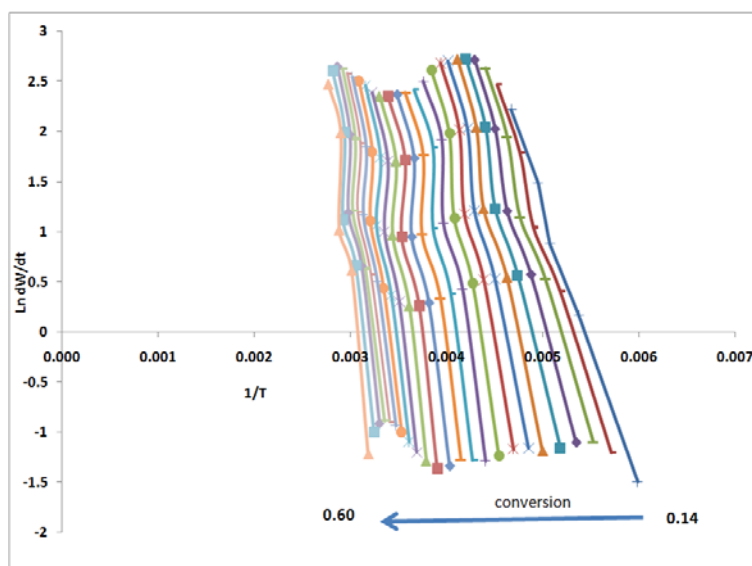


Figura 4. 17 Pirólisis de Cáscara de Naranja. Gráfica de Friedman para diferente rapidez de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min).

El método de Friedman para obtener la energía de activación en el proceso de pirólisis de cáscara de naranja resultó ser aplicable en el intervalo de conversión de 0.14 a 0.60 ya que para niveles de conversión fuera de este la correlación obtenida para ajustar a una línea recta era inferior a 0.1, lo cual es evidente también en la **Figura 4.18**.

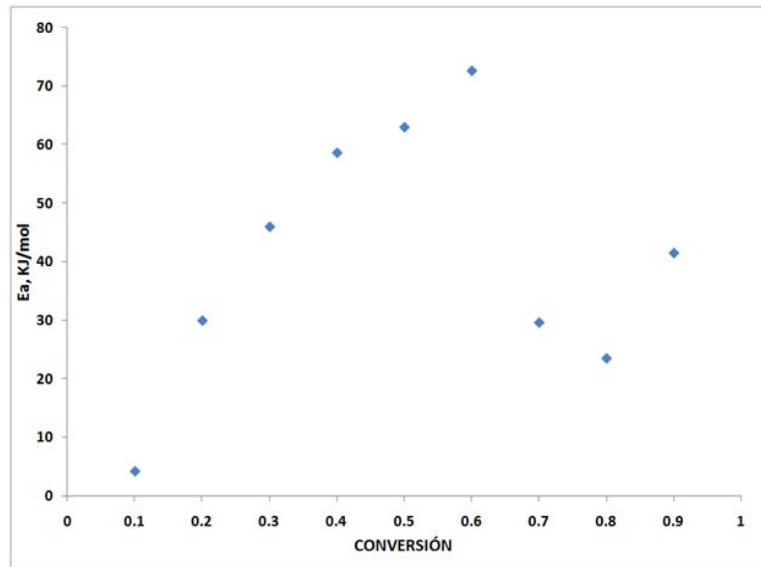


Figura 4. 18 Energía de activación en función de la conversión.

4.3 Pirólisis escala banco.

Se realizaron experimentos de pirólisis utilizando temperaturas de 700 y 750°C con flujos de acarreo de 100 y 80mL/min con tiempos de residencia de 80 y 200 minutos.

El gas acarreador fue nitrógeno grado UAP y la rampa de calentamiento utilizada durante la pirólisis fue de 20°C/min., desde temperatura ambiente hasta 700°C.

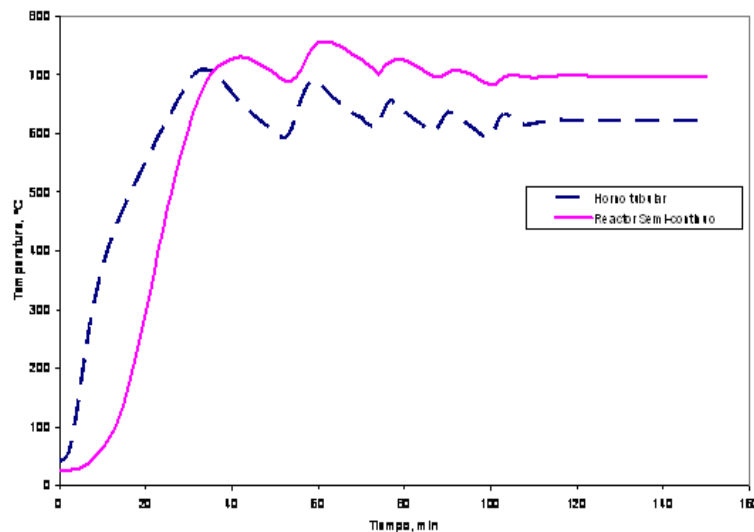


Figura 4. 19 Sistema semi-continuo de pirólisis, perfiles de temperatura en el reactor y el horno.

Existe una diferencia de aproximadamente 50°C entre la temperatura registrada en el horno y la correspondiente al reactor, atribuible a que el termopar de este último, se encuentra localizado próximo a la entrada del gas acarreador, el cual es introducido a temperatura ambiente al sistema de pirólisis.

4.4 Caracterización de productos.

El proceso de pirólisis de cáscara de naranja involucra la generación de tres productos principales, los cuales son: bioaceite, carbón pirolítico y gases de pirólisis, los cuales fueron caracterizados de acuerdo a la metodología propuesta.

4.4.1 Bioaceite.

La apariencia física del bioaceite coincide con el de otras biomásas estudiadas por las fuentes consultadas durante el desarrollo de la presente investigación. Las propiedades fisicoquímicas y composiciones se detallan a continuación.

4.4.1.1 Determinación de la composición química utilizando Bomba Calorimétrica.

El poder calorífico superior fue determinado utilizando el método ASTM D-240 y se encontró que para las fracciones del bioaceite recolectadas en las trampas 3 y 4 el bioaceite de la trampa 3 no se quema y que el poder calorífico superior del bioaceite colectado en la trampa es decir 22512 kJ/kg.

4.4.1.2 Identificación de componentes principales por GCMS.

En la **Figura 26** se observa que existe un pico con abundancia superior a 8000000 en el tiempo de retención de 16.3 min. que fue identificado como δ -limoneno en la librería NIST, con un nivel de correspondencia superior al 96%.

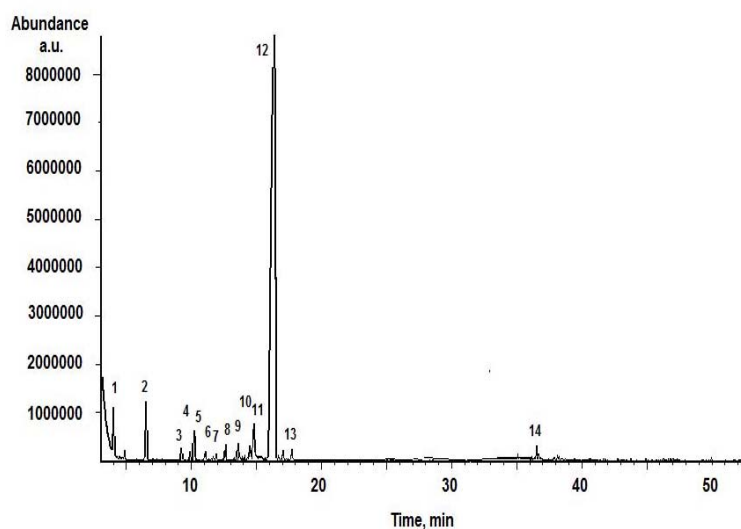
















Figura 4. 20 Espectrograma típico del bioaceite de cáscara de naranja.

En la **Tabla 4.10** se enlistan los principales componentes presentes en el bioaceite de cáscara de naranja de la **Figura 4.20**, utilizando como referencia de identificación la librería NIST, así como su tiempo de retención en la columna HP-1 DE 30m x 0.025mm, utilizando los siguientes parámetros en el método de análisis GC/MS:

1. Temperatura inicial: 30°C, isoterma por 5 min.
2. Rampa 1: 5°C/min, hasta $T_1 = 110^\circ\text{C}$, isoterma por 5 min.
3. Rampa 2: 10°C/min., hasta $T_2 = 300^\circ\text{C}$, isoterma por 10 min.

Tabla 4. 10 Principales componentes identificados por GCMS en el aceite pirolítico de cáscara de naranja.

No.	TIEMPO DE RETENCIÓN min	COMPUESTO	PESO MOLECULAR g/mol	FORMULA	ESTRUCTURA
1	4	Benceno	78	C_6H_6	
2	5.53	Tolueno	92	C_7H_8	
3	9.43	2-metil- 2-Hexanol	116	$C_7H_{16}O$	
4	10.01	Etilbenceno	106	C_8H_{10}	
5	10.25	p-Xileno	106	C_8H_{10}	
6	11.18	Estireno	104	C_8H_8	
7	11.74	2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	96	C_6H_8O	
8	12.35	1R-α-Pineno	136	$C_{10}H_{16}$	
9	13.57	1-etil-3-metil-benceno	120	C_9H_{12}	
10	14.68	Fenol	94	C_6H_6O	
11	14.83	β-Pineno	136	$C_{10}H_{16}$	
12	16.3	δ-limoneno	136	$C_{10}H_{16}$	
13	16.96	2-metil-fenol	108	C_7H_8O	
14	36.51	ácido n-Hexadecanoico	256	$C_{16}H_{32}O_2$	

4.4.1.3 Determinación de grupos funcionales por IR/ATR.

En la **Figura 4.21** se muestran los espectros comparativos entre la cáscara de naranja y sus productos de pirólisis, líquidos y sólidos.

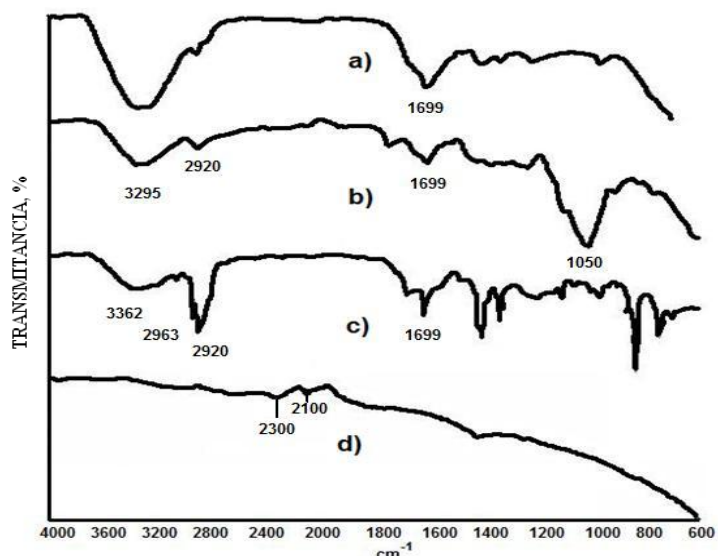


Figura 4. 21 Espectros de IR para: a) Cáscara de naranja; b) bioaceite pirolítico, fracción ligera; c) bioaceite pirolítico, fracción pesada; d) carbón

La cáscara de naranja tiene una banda de absorción fuerte localizada en la zona de 3400 cm^{-1} , la cual corresponde al grupo funcional de alcoholes y otra más en la zona de 1700 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional de ácidos carboxílicos y/o aldehídos.

El bioaceite pirolítico de la fracción pesada, inciso c, es evidentemente el que tiene mayor cantidad de grupos funcionales en su espectro que el correspondiente a la fracción ligera, inciso a y están localizados mayoritariamente en la región de $1800\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$.

El carbón pirolítico, inciso d, no presenta bandas fuertes de absorción.

En la **Tabla 4.11** se resumen los diferentes grupos funcionales encontrados en el bioaceite de pirólisis conformado por las fracciones ligeras y pesadas.

Tabla 4. 11 Grupos funcionales presentes en el aceite pirolítico.

Grupo funcional	Número de onda cm ⁻¹
Aromáticos	692-753
Silicatos	1011-1024
Sulfatos	884
Nitritos	1227-1237
Sulfóxido	1267
Carbonatos	1451-1453
Aminas y Amidas	1595-1606
Ácidos carboxílicos	1699-1704
Aldehídos	1734
Alquinos	2088-2104
Alcanos	2920-2963
Alcoholes	3295-3362

Los grupos inorgánicos tales como silicatos y sulfatos, son corroborados por el azufre y el silicio encontrados en los resultados de análisis elemental y difracción de rayos x, respectivamente. En el carbón pirolítico se encontró una ligera banda de absorción en la zona correspondiente al grupo funcional de alquinos, cuya estabilidad química ha sido comprobada en estas condiciones de temperatura.

En la **Figura 4.22** se muestran los espectros de las muestras sólidas a temperatura ambiente, capturadas en las trampas 1, 2, 3 y 4.

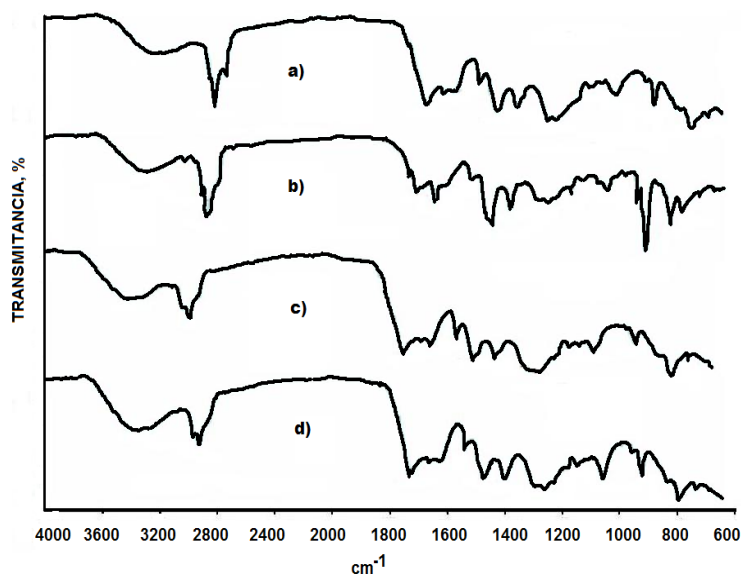


Figura 4. 22 Espectros correspondientes a los compuestos sólidos a temperatura ambiente, capturados en a) trampa 1; b) trampa 2; b) trampa 3; d) trampa 4.

Los espectros correspondientes a los sólidos capturados en las trampas 1 y 2, así como 3 y 4 son muy similares entre sí debido probablemente a que eran muy similares las condiciones de temperatura alcanzadas por el líquido refrigerante en las trampas de condensación.

Las bandas más fuertes se encuentran localizadas en el intervalo de 2750-2700 y 1750 en todos los casos corresponde a ácidos carboxílicos con puente de hidrógeno, aldehídos, cetonas y ésteres de alto peso molecular.

4.4.2 Carbón pirolítico.

Las propiedades fisicoquímicas del carbón pirolítico fueron también evaluadas conforme a la metodología estipulada es el Capítulo III. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.4.2.1 Determinación de estructura cristalina por Difracción de Rayos X.

Se utilizó difracción de rayos X para evaluar la estructura del carbón pirolítico y el patrón obtenido puede observarse en la **Figura 4.23**.

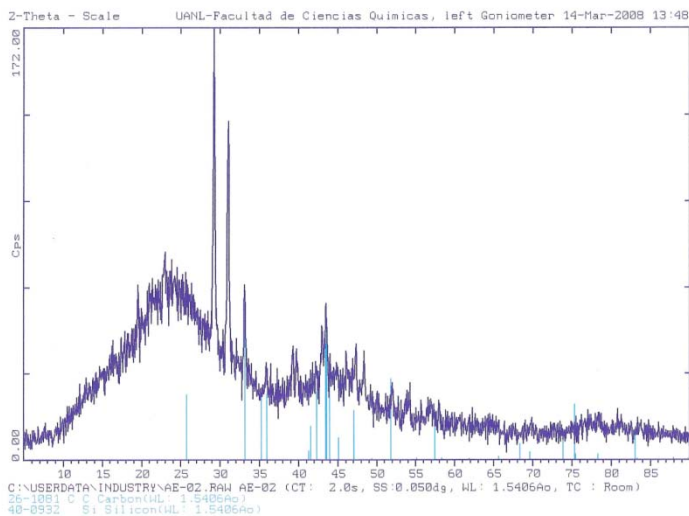


Figura 4. 23 Difractograma para el carbón pirolítico de cáscara de naranja obtenido a 700°C.

En la **Figura 4.23** se observa que los patrones de difracción pertenecen a un material no cristalizado o amorfo por la escasa definición de la señal. La DRX resultó no ser una técnica apropiada para caracterizar el material ya que la respuesta obtenida no es comparable del todo con los patrones de difracción de referencia del C y la cristobalita (SiO_2).

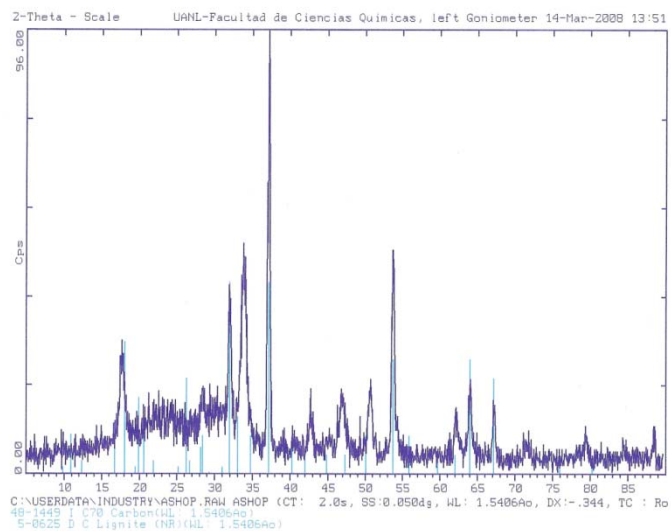


Figura 4. 24 Difractograma para las cenizas de cáscara de naranja.

En la **Figura 4.24**, la señal correspondiente al carbón en las cenizas de la cáscara de naranja disminuyó notablemente al proceso de oxidación generado durante la combustión del material.

4.4.2.2 Determinación de la composición por Análisis Elemental.

Se realizó la prueba de análisis elemental de la muestra de carbón pirolítico y debido a que no se encontró evidencia de trabajos de investigación con el mismo tipo de material, se utilizaron las muestras de carbón pirolítico de cáscara de arroz y bagazo de caña para comparar los resultados.

Tabla 4. 12 Caracterización del carbón pirolítico mediante análisis elemental.

Muestra	C % peso	H % peso	O % peso	N % peso	S % peso	Cenizas % peso	Referencia
COP	68.49	0.76	8.68	21.83	0.24	2.94	Trabajo actual
CRH	45.95	1.23	51.76	0.81	0.18	17.6	Compeán, 2006
CSB	68.08	3.69	22.41	5.62	0.1	9.62	Torres, 2007

C carbón, H hidrógeno, O oxígeno, N nitrógeno, S azufre, COP carbón cáscara de naranja, CRH carbón de cáscara de arroz, CSB carbón de bagazo de caña

En ésta determinación se demuestra que el contenido de azufre que permanece en el carbón pirolítico se encuentra por debajo del que corresponde al carbón mineral o coque, cuyo porcentaje en peso es superior a 5, aunque es mayor al correspondiente al bagazo de caña y la cáscara de arroz.

El contenido de nitrógeno es muy alto, lo cual derivaría en emisiones considerables de óxido de nitrógeno al quemarse.

El bajo porcentaje de cenizas en la muestra de cáscara de naranja representa un área de oportunidad debido a que, al ser tan bajo, puede ser utilizado como combustible con un gran rendimiento.

4.4.2.3 Determinación de área superficial utilizando el método BET.

Se determinó el área superficial de las muestras de carbón pirolítico a diferentes temperaturas, de carbón activado y cáscara de naranja para utilizarlos como referencia.

Tabla 4. 13 Resultados de área superficial obtenidos por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET.

Muestra	Área superficial m ² /g
Cáscara de naranja	0.06
Carbón pirolítico 700°C	1.43
Carbón pirolítico 750°C	1.23
Carbón activado comercial	500

El área superficial se incrementa en un factor de 20 para el caso del carbón activado, comparando con la cáscara de naranja molida. El valor del área superficial del carbón pirolítico es muy bajo con respecto al correspondiente al carbón activado comercial.

En las **Figuras 4.25 y 4.26** se observa claramente que los valores en la ordenada son superiores en un factor de alrededor de 3 unidades para el proceso de adsorción de nitrógeno en el carbón pirolítico de la cáscara de naranja.

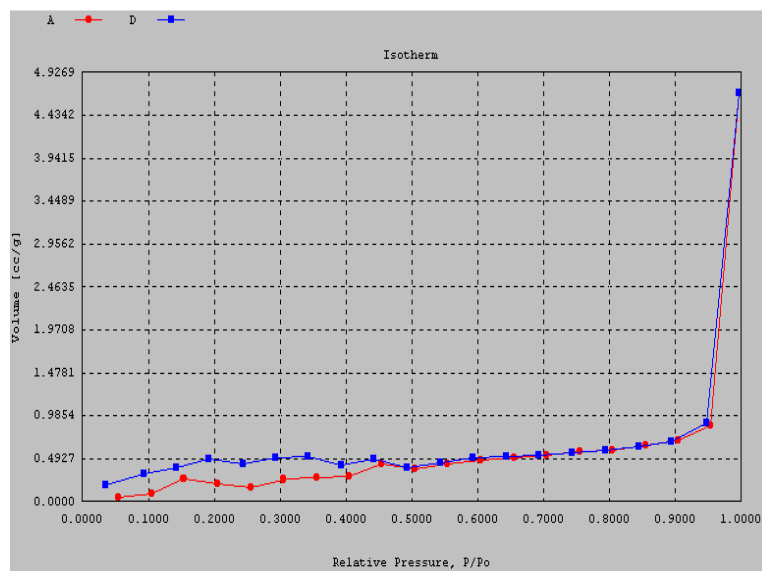


Figura 4. 25 Diagrama de adsorción de nitrógeno para la cáscara de naranja.

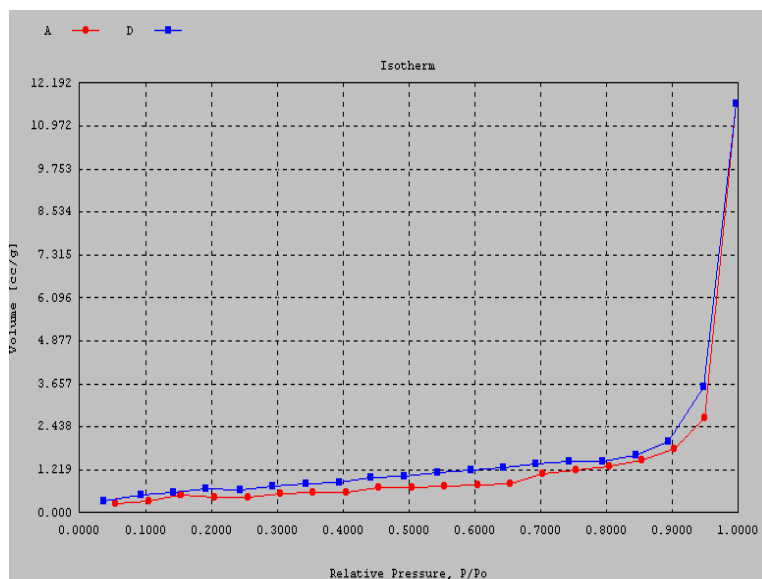


Figura 4. 26 Diagrama de adsorción de nitrógeno para el carbón pirolítico de cáscara de naranja.

4.5 Balance de materia.

La representación esquemática de la distribución de productos mediante un balance de materia se muestra en la **Figura 4.27**.

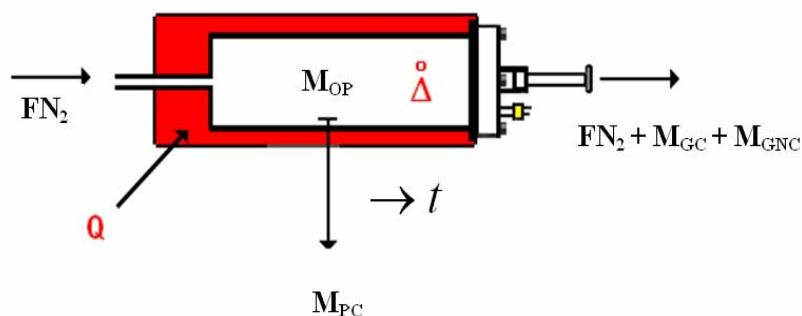


Figura 4. 27 Corrientes involucradas en el balance de materia de la pirólisis de cáscara de naranja.

Tabla 4. 14 Pirólisis de cáscara de naranja a diferentes escalas.

Escala	PC % peso	PL % peso	GNC % peso	V _T % peso
Banco ^a	21.9	53.7	24.4	78.1
Banco ^b	20.4	52.5	27.1	79.6
Laboratorio ^a	20.6	n.d.	n.d.	79.4
Laboratorio ^b	20.6	n.d.	n.d.	79.4

^a Temperatura de reacción= 700 °C, ^b Temperatura de reacción=750°C
PC carbón pirolítico, PL líquido de pirólisis, GNC gases no condensables

Durante el desarrollo de los experimentos se encontró que al incrementarse la temperatura del reactor por encima de 700°C se favorece la producción de gases no condensables, en concordancia con diversos autores (*Antal, 1995; Bridgwater, 2004; Oasmaa, 2005*).

El porcentaje de carbón pirolítico resultante durante el análisis termogravimétrico a 700°C es de 21.9% peso, lo cual concuerda con el rendimiento obtenido durante la pirólisis a escala banco.

4.6 Balance de energía.

Utilizando los resultados obtenidos durante la caracterización de los materiales, se obtuvo el siguiente resultado considerando un balance global de energía, en el cual se considera la cantidad de energía inherente a los productos sólidos y líquidos. De todas maneras, como puede observarse en la **Tabla 4.15**, el balance de energía resulta positivo para el proceso, por lo cual se obtendría mayor cantidad de energía pirolizando el material en lugar de quemarlo. La cantidad de energía consumida representa el 15% del total producido.

Tabla 4. 15 Resultados obtenidos del balance de energía de la pirólisis de cáscara de naranja.

Tipo de energía	Calorías
Consumida	427,703
Producida	9,245,019
Excedente	8,817,316

Además del tratamiento teórico de los datos en el balance de energía, podemos estimar de otra forma la magnitud de las necesidades energéticas de la pirólisis, tomando en cuenta que el consumo en el sistema experimental se divide en las siguientes zonas o etapas:

1. Proceso de secado de la cáscara de naranja con aire atmosférico a una velocidad de 3400 ft/min.

2. Proceso de enfriamiento del limoneno desde temperatura ambiente hasta -77°C con un sistema criogénico.
3. Proceso de pirólisis de cáscara de naranja en un horno tubular desde temperatura ambiente hasta 700°C .
4. Acondicionamiento de la zona de reacción mediante la utilización de un extractor industrial durante toda la jornada.

En la **Tabla 4.16** se enlistan los equipos que demandan mayor consumo de energía durante el desarrollo de los experimentos, como un precedente para el análisis económico.

Tabla 4. 16 Equivalente de potencia en los equipos principales.

Equipos	Potencia <i>watt</i>
Soplador industrial	746
Enfriador criogénico	1403
Horno tubular	5760
Extractor	1119

4.7 Balance económico.

Para realizar un balance económico, se contemplan los siguientes puntos:

1. traslado de la materia prima desde la fuente de generación hasta la zona de tratamiento, dentro del área metropolitana de Monterrey, costo por tonelada.
2. Preparación del lote de materia prima y proceso de secado con aire atmosférico a 3200 ft/s, 3 horas-hombre
3. Carga y montaje del reactor pirolítico, 2 horas-hombre.
4. Proceso de enfriamiento del limoneno desde Temperatura ambiente hasta -77°C .
5. Proceso de pirólisis, desde temperatura ambiente hasta 700°C , tiempo efectivo de calentamiento, 3 horas-hombre/carga.
6. Costo de la Energía utilizada por el extractor durante 5 horas
7. Desmontaje del reactor pirolítico y almacenaje de productos, 2 horas-hombre.

En la **Tabla 4.17** se desglosa el costo de operación del proceso en las etapas principales.

Tabla 4. 17 Costos de operación del proceso de pirólisis a escala banco.

Descripción	Costo por kg pesos
Secado	4.46
Enfriamiento	16.82
Pirólisis	69.12
Extracción	26.84

Total	117.24
--------------	---------------

El costo de extracción por litro de petróleo es de aproximadamente 68.50 pesos por barril de 200 L, por lo cual el nivel de competencia en costos no es ventajoso para el proceso de pirólisis. Los costos de producción de la gasolina a nivel mundial se encuentran en un intervalo de 3 a 7 euros/GJ, el diesel de 2-7 euros/GJ y con respecto al aceite de pirólisis se calcula 9.5 euros/GJ (*Uslu,2005*).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. El proceso en estudio es factible ya que al proponerse la pirólisis como una alternativa de uso de la cáscara de naranja procedente de la industria de procesamiento, se logra obtener productos sólidos, líquidos y gaseosos con rendimientos de 22, 55 y 23 % peso, respectivamente.
2. Si el proceso es manejado temperaturas por debajo de 700°C para favorecer al pilar económico de la sustentabilidad, ya que, a partir de los resultados obtenidos por termogravimetría, un incremento de 300°C en la temperatura de reacción, a partir de 700°C logra la obtención máxima de 85% de productos volátiles.
3. Con respecto al pilar del medio ambiente, este se ve favorecido ya que:
 - a) el contenido de cenizas de la cáscara de naranja es de 2.94%, por lo cual será incrementado el tiempo de vida útil para los colectores de chimenea o precipitadores electrostáticos así como su efectividad.
 - b) El contenido de nitrógeno es bajo, por lo cual la generación de óxidos de nitrógeno durante la combustión de cualquiera de sus productos no excederá los límites máximos permisibles conforme a la norma NOM-023-SSA1-1993.
 - c) El contenido de azufre más bajo que los combustibles de uso común.
4. Para fortalecer el pilar de la sociedad se propone una nueva opción para utilizar los residuos de la industria de producción de jugos y

concentrados, cuyo volumen será cada vez mayor conforme al crecimiento de la población mundial.

5. La fórmula empírica de la cáscara de naranja muestra una relación de casi 2:1 de H:C lo cual indica que el nivel de ramificaciones en la especie favorece su consideración como fuente de obtención de productos químicos diversos.
6. Los productos valiosos como el fenol, pueden ser aislados del bioaceite para servir, por ejemplo, como precursores para fabricar resinas de intercambio iónico útiles en el tratamiento de aguas.
7. Es conveniente estudiar el proceso para establecer las condiciones óptimas de trabajo para mejorar los rendimientos específicos de cada uno de los productos.
8. El mejoramiento químico de los productos es una gran área de oportunidad para considerarlos como precursores de compuestos valiosos tales como carbón activado, nanotubos o compuestos tales como carburo de silicio, tomando como ejemplo al producto sólido o carbón pirolítico.
9. Se requiere mejorar los sistemas de reutilización de corrientes para aprovechar la energía contenida en los gases no condensables y favorecer de ésta manera al balance económico.
10. Es conveniente realizar estudios que permitan clasificar el proceso como seguro y eficiente en una mayor escala.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS

- Agblevor, F. A., B. Rejai, D. Wang, A. Wiseloge and H. L. Chum. **Fast Pyrolysis of Stored Biomass Feedstocks.** *Energy & Fuels.* 9 : 635-640 (1995).
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R. y J. Ahmad. **Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater.** *Journal of Hazardous Materials.* 79(1-2): 117-131 (2000).
- Antal, M. J. y G. Varhegyi. **Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge.** *Industrial and Engineering Chemical Research.* 34:703-717 (1995).
- Antal, M. J., Jr.; Varhegyi, G.; Jakab, E.. **Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited.** *Industrial and Engineering Chemical Research.* 37 (4): 1267-1275. (1998).
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. y A. Pütün. **Slow pyrolysis of pistachio shell.** *Fuel.* 86(12-13): 1892-1899. (2007).
- Ates F., E. Pütün and A. E. Pütün. **Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 71 (2): 779-790 (2005).

- Bilbao, R., Mastral, J. F., Ceamanos J. y M. E. Aldea. **Modelling of the pyrolysis of wet wood.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36 (1): 81-97 (1996).
- Blanco López, M.C., C.G. Blanco, A. Martínez-Alonso, y J.M.D. Tascón. **Composition of gases released during olive stones pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65:313–322 (2002).
- Bridgwater, A. V. y M.L. Cottam. **Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading.** *Energy and Fuels*. 6 (2):113-120 (1992).
- Bridgwater, A.V. y J. M. Double. **Production costs of liquid fuels from biomass.** *Fuel*. 70 (10):1209-1224 (1991).
- Bridgwater, A.V. **Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids** Bridgwater. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51: 3–22 (1999).
- Bridgwater, AV (2003). **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.** *Chemical Engineering Journal*. 91:87–102 (2003).
- BUN-CA. **Manuales sobre energía renovable: Biomasa.** *Biomass Users Network*, ed. San José. 42p. **ISBN:** 9958-904-02-3 (2002).
- Byrne, C. M., S. D. Allen, E.B. Lobkovsky y G.W. Coates. **Alternating copolymerization of limonene oxide and Carbon dioxide.** *Journal of American Chemical Society*. 126:11404-11405 (2004).
- Caballero J.A. , R. Font y A. Marcilla. **Kinetic study of the secondary thermal decomposition of Kraft lignin.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 18 (38):131-152 (1996).
- Compeán, J. **Obtención de bioaceite mediante la pirólisis de cáscara de arroz.** Universidad Autónoma de Nuevo León. *Facultad de Ciencias Químicas*. Tesis de maestría. (2006).

- Demirbas, A. **Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals.** *Energy Conversion and Management*. 42 (11): 1357-1378 (2001).
- Demirbas, A. **Combustion characteristics of different biomass fuels.** *Progress in Energy and Combustion Science*. 30:219-230 (2004).
- Demirbas, A. **Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues.** *Progress in Energy and Combustion Science*. 31:171–192 (2005).
- Di Blasi, C.; Signorelli, G.; Di Russo, C. y G. Rea. **Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues.** *Industrial and Engineering Chemical Research*. 38 (6): 2216-2224 (1999).
- Di Blasi, C., C. Branca, S. Sparano y B. La Mantia. **Drying characteristics of wood cylinders for conditions pertinent to fixed-bed countercurrent gasification.** *Biomass and Bioenergy*. 25 (1):45-58 (2003).
- Diario Oficial de la Federación. Presidencia de los Estados Unidos Mexicanos.* (2006).
- Energía de biomasa, de http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/energy_conv.html , consultada el día 15 de septiembre de 2008).
- Encinar, J. M., González, J.M. y J. González. **Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions.** *Fuel Processing Technology*. 68 (3):209-222 (2000).
- FAOSTAT, 2005. **Base de datos estadísticos de la FAO.** Página visitada durante enero 2006. Vínculo: <http://faostat.fao.org/faostat/default.jsp?language=ES&version=ext&hasbulk=0>
- Friedman, H.L. **Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic.** *Journal of Polymer Science*. Part C6: 183-195 (1965).

- Goldstein, I.S. 1981. **Composition of biomass.** *Organic Chemicals from Biomass*, ed. I.S. Goldstein, 9-18. Boca Raton, FL: CRC Press Inc.
- Gómez , C., G. Várhegyi y L. Puigjaner. **Slow Pyrolysis of Woody Residues and an Herbaceous Biomass Crop: A Kinetic Study.** *Industrial and Engineering Chemical Research*. 44:6650-6660 (2005).
- González, J., J. M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio y M.Chacón. **Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 67:165–190 (2003).
- Goswami, Y. **Transitioning to a Renewable Energy Future.** *Refocus*. 5 (2): 60 (2004).
- Grohmann, K. y R.J. Bothast. **Saccharification of corn fibre by combined treatment with dilute sulphuric acid and enzymes.** *Process Biochemistry*. 32 (5):405-415 (1997).
- Heikkinen, J.M., J.C. Hordijk, W. de Jong y H. Spliethoff. **Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71:883–900 (2004).
- Huffman, D. R., Vogiatzis, A. J. y Bridgwater, A. V. **The Characterization of Fast Pyrolysis Bio-Oil.** *Advances en Thermochemical Biomass Conversion* (Ed. A. V. Bridgwater), Vol. 2:1095. Publicado por Blackie Academic & Professional, London (1994).
- Kesterson, J.W. y R.J. Braddock, **Citrus Food Processing.** *Citrus Ciba-Geigy Agrochemicals Technical Monograph*. 4 :75 (1975).
- Liu, Y., Shi,J. y T.A.G. Langrish. **Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels.** *Chemical Engineering Journal*. 120(3): 203-209 (2006).
- Manthey, J. A.; Grohmann, K. **Concentrations of hesperidin and other orange peel flavonoids in citrus processing byproducts.** *J. Agric. Food Chem*. 44:811-814 (1996).

- McKay, D.K. y P.V. Roberts. **The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars.** *Carbon* 20: 95-104 (1982)
- Miranda, R.C., Sosa-Blanco, C. Bustos-Martínez, D., Segovia, C. y Tristán, J.F. **Pyrolysis of mexican sugarcane bagasse.** *16th Symposium of Analytical and Applied Pyrolysis.* Alicante, España. (2004).
- Mohan, D.; Pittman, C. U., Jr.; Steele, P. H.. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.** *Energy & Fuels.* Vol. 20 (3):848-889 (2006).
- Namasivayam, N. Muniasamy, K. Gayatri, M. Rani y K. Ranganathan. **Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel.** *Bioresource Technology.* 57:37-43 (1996).
- Oasmaa, A. **Norms and Standards for Pyrolysis Liquids. End-User Requirements and Specifications.** *Energy & Fuels.* 19 :2155-2163 (2005).
- Órfão, J. J. M. y J. L. Figueiredo. **A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments.** *Thermochimica Acta.* 380 (1):67-78 (2001).
- Petroff & Doat. **Pyrolyse d Pyrolyse des bois tropicaux: influence de la composition chimique des bois sur les produits de distillation.** *Bois et forêts des tropiques.* 177 :51-64 (1978).
- Pütun, A., E. Apaydin y E. Pütun. **Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis.** *Energy.* 29 (12-15):2171-2180 (2004).
- Roy, C., Labrecque, B. y B. de Caumia. **Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis.** *Resources, Conservation and Recycling.* 4 (3):203-213 (1990).
- SE. Secretaría de Economía del gobierno de México. **Guías empresariales.** Página visitada durante enero de 2006, con el vínculo: <http://www.pymes.gob.mx/guiasempresariales/>, (2006).

- Seebauer V., J. Petek y G. Staudinger. **Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis.** *Fuel*. 76 (13):1277-1282 (1997).
- Shafizadeh F. y P. S. Chin. **Preparation of 1,6-anhydro-3,4-dideoxy- β -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (levoglucosenone) and some derivatives thereof.** *Carbohydrate Research*. 58 (1): 79-87 (1977).
- Siles, J. A., De Los Angeles Martin, M.; Martin, A.; Raposo, F. y Borja, R. **Anaerobic Digestion of Wastewater Derived from the Pressing of Orange Peel Generated in Orange Juice Production.** *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 55(5): 1905-1914 (2007).
- Soltes, E.J. y S-C.K. Lin. **Hydroprocessing of Biomass Tars for Liquid Engine Fuels.** *Progress in Biomass Conversion*. Volumen V, D.A. Tillman y E.C. Jahn. , Academic Press, New York ,1-68 (1984).
- Stamm, A. y E.E.Harris. **Chemical processing of wood.** New York, Chemical Pub. Co. (1953)
- Teng, H., Hung-Chi Lin y Jui-An Ho. **Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis.** *Industrial and Engineering Chemical Research*. 36:3974-3977 (1997).
- Torres, M. **Obtención de bioaceite a partir de la pirólisis de bagazo de caña.** Universidad Autónoma de Nuevo León. *Facultad de Ciencias Químicas*. Tesis de Maestría. (2007).
- Uslu, A., **Pre-treatment technologies, and their effects on the international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation.** NWS-I-2005-27ECN, Utrecht University, Utrecht, the Netherlands, December, 114 pp, (2005).
- Yang, J., S. Kaliaguine y C. Roy. **Improved Quantitative Determination of Elastomers in Tire Rubber by Kinetic Simulation of DTG Curves.** *Rubber Chemistry and Technology*. 66 (2):213-229 (1993).

Yang, H., R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H Lee y D. Tee Liang. **In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin.** *Energy and Fuels*. 20: 388-393 (2006).